

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS SECCIÓN DE QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Nuevos copolímeros de bloque por polimerización aniónica

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Bello Antón

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472058

NUEVOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE POR POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

TL
660
BOL

624091820
L36066618

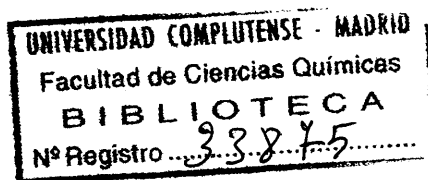
MEMORIA

Que presenta

ANTONIO BELLO ANTÓN

para aspirar al Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



DEPARTAMENTO DE PLÁSTICOS

DEL

PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA" DE INVESTIGACIÓN TÉCNICA

Esta Memoria ha sido realizada en la Sección de Físico-Química de Altos Polímeros del Patronato "Juan de la Cierva", bajo la dirección del Dr. D. Gonzalo Martín Garmán, a quien expreso toda mi gratitud por su constante magisterio y cordial ayuda.

Deseo también expresar mi agradecimiento al Departamento de Plásticos por la ayuda económica y las facilidades que han sido dispensadas en el transcurso de esta investigación.

Madrid, Junio 1.965

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "J. Bello Ruiz", is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with the first letter of the first name being a large capital 'J'.

a mis padres

INTRODUCCION

Son copolímeros de bloque aquellos formados por secuencias de unidades de un mismo tipo, tal como

A - A - A - A - A - A - A - B - B - B - B -

o bien

A - A - A - A - A - B - B - B - B - B - B - A - A - A - A

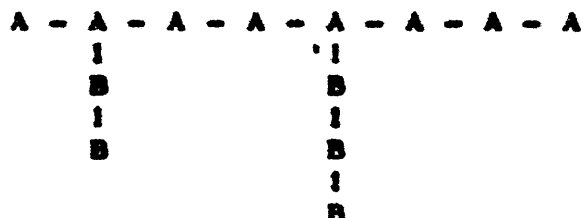
El tipo y constitución de esta clase de polímeros representan notables desviaciones con respecto a los homopolímeros, como A - A - A - A - A - A - A - A - A , a los copolímeros normales (ideales y alternantes) tales como

A - A - B - B - B - A - B - B - A - A - A - B

y

A - B - A - B - A - B - A - B - A - B

e, incluso, a los copolímeros ramificados o de injerto.



La estructura específica de los copolímeros de bloque permite predecir que sus propiedades, tanto en estado sólido como en disolución, serán bastante diferentes de las correspondientes a los copolímeros de injerto y normales, así como de los que tengan las mezclas físicas de homopolímeros de igual naturaleza que la de los bloques del copolímero.

Los nuevos métodos desarrollados para la síntesis controlada de copolímeros de bloque han abierto camino a la obtención de estructuras poliméricas muy peculiares, que han de jugar un papel importante dentro del campo de los materiales poliméricos con propiedades únicas.

En este sentido, son de particular importancia las propiedades térmicas y mecánicas en estado sólido, responsables directas de gran número de aplicaciones en el campo de la tecnología de los plásticos, fibras y cauchos. Bajo un punto de vista científico, la posibilidad de síntesis controlada permite obtener modelos de copolímeros de bloque que pueden ser utilizados para muchos fines como, por ejemplo, el estudio comparativo de configuraciones moleculares, ampliación

de la termodinámica de soluciones para homopolímeros, estudio de los problemas de ramificación a partir de modelos predeterminados, estudio del fraccionamiento con relación a la heterogeneidad química, termodinámica de los procesos de fusión y cristalización, grado de cristalinidad con respecto a los homopolímeros, etc., etc.

Entre los varios métodos posibles para realizar síntesis controladas de copolímeros de bloque, destacan los basados en la polimerización aniónica de monómeros vinílicos. Dentro de la polimerización aniónica, son de particular interés aquellas polimerizaciones que transcurren sin reacción de terminación, y que son iniciadas por transferencia de electrones al monómero mediante complejos organometálicos, del tipo sodio-naftaleno.

Por otra parte, constituye la polimerización aniónica uno de los más interesantes campos de estudio actuales, como método de polimerización en general, capaz de dar lugar a importantísimas aplicaciones industriales en la síntesis de polímeros comerciales y por los problemas particulares que surgen de su mecanismo de reacción y de otras circunstancias relacionadas, como la configuración estereoespecífica de las cadenas, que analizaremos brevemente en lo que sigue.

En 1936, Seett descubrió que los metales alcalinos reaccionan fácilmente con hidrocarburos aromáticos

poliicelicos, en presencia de determinados disolventes, con formación de compuestos de adición coloreados. Estos compuestos podían ser utilizados para iniciar la polimerización de monómeros como el dihidronaftaleno y el estireno. Los disolventes apropiados para la formación de estos complejos son escasos, tales como algunos tipos de éteres, glicoles totalmente alquilados, tetrahidrofurano.

La estructura de estos complejos ha sido intensamente estudiada en los últimos diez años, especialmente por Weissmann, Ubbelohde y otros. La evidencia que resulta de estos estudios, demuestra que la naturaleza del complejo es de ión-radical, producido por la transferencia de un electrón desde el metal alcalino al hidrocarburo. En el caso del naftaleno, por ejemplo

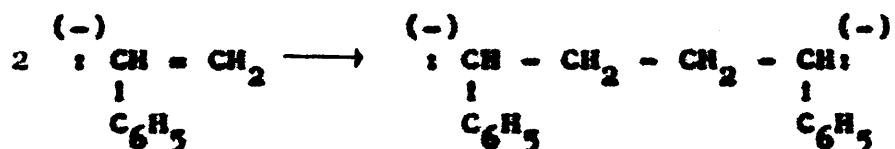


Esta reacción es reversible, y se realiza con rapidez en los disolventes apropiados. Todos los complejos de este tipo son fuertemente coloreados. Estos complejos de tipo ión-radical son susceptibles, a su vez, de ceder el electrón en exceso que poseen frente a un aceptor adecuado, como puede ser otro hidrocarburo aromático, por ejemplo.

Podemos decir, por consiguiente, que esta transferencia electrónica dependerá de los potenciales redox de las moléculas implicadas. Cuanto menor es el potencial de reducción,

mayor afinidad electrónica tiene la molécula. Un ión policíclico cederá rápidamente un electrón a todos aquellos monómeros vinílicos cuyo potencial de reducción sea menor que el potencial correspondiente al propio hidrocarburo cíclico. En este proceso de transferencia, consiste la iniciación de la polimerización aniónica.

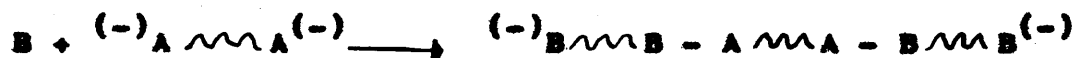
En 1956, Szwarc dió una interpretación de la polimerización aniónica de estireno por complejos de este tipo, como sodio-naftileno. El mecanismo de iniciación implica una transferencia electrónica desde el anión hidrocarburo al monómero, con formación de ión-radicales, que dimerizan a especies (en el caso del estireno, por ejemplo) dicarbaniónicas:



Estas especies crecen por ambos extremos, incorporando más monómero, por un mecanismo puramente aniónico, de tipo carbanión, hasta que el monómero es totalmente consumido. En condiciones rigurosas de purificación y ausencia de agentes destructoras, la actividad de los extremos aniónicos se mantiene durante mucho tiempo.

En un medio disolvente apropiado, que contenga polímeros aniónicos activos, puede añadirse otro monómero, susceptible de polimerización aniónica, con lo cual se originará

un copolímero de bloque de tipo



Si los nuevos extremos activos son capaces de mantener la carga durante algún tiempo, es posible introducir nuevos bloques de monómeros distintos, creando así nuevas posibilidades químicas y físicas en la estructura molecular del copolímero.

Junto al magno problema de constituir un eficaz método para síntesis de copolímeros de bloque, ofrese la polimerización aniónica la posibilidad de obtener homopolímeros de naturaleza casi monodispersa con respecto del peso molecular. Como es sabido, la obtención de polímeros con estrechas distribuciones de peso molecular se realiza, normalmente, mediante laboriosas técnicas de fraccionamiento, que consumen mucho tiempo. En una polimerización aniónica, es evidente que, al no existir reacción de terminación natural, si todos los centros activos comienzan el crecimiento al mismo tiempo, los macro-iones resultantes deben tener la misma longitud de cadena. Estas condiciones ideales, no obstante, pueden ser alteradas por causas puramente físicas, como velocidad de combinación de los reactivos, carácter heterogéneo de la mezcla de reacción, insuficiente grado de pureza de los reactivos, etc.

En general, una rápida dispersión de todas las especies activas en el monómero suministra un producto con una distribución de tipo Poisson, es decir, el polímero formado sería casi homodisperso ($M_w \simeq M_n$), pero debe tenerse en cuenta que una lenta adición del monómero a la mezcla de reacción conduciría a un tipo de distribución "más probable", con una mayor dispersidad del peso molecular ($M_w \simeq 2 M_n$). En medidas realizadas sobre poliestireno se han encontrado relaciones M_w/M_n muy próximas a la unidad, lo que confirma el carácter homodisperso del polímero obtenido en condiciones casi ideales.

Técnicas experimentales muy delicadas son de importancia fundamental en polimerización aniónica. Los extremos activos carbaniónicos son extremadamente sensibles a la acción de casi toda clase de sustancias, que acarrearán, inevitablemente, su destrucción. Particularmente perniciosas son las trazas de vapor de agua y de oxígeno, lo que obliga a trabajar en condiciones de alto vacío muy rigurosas, y si se emplean gases inertes, su purificación ha de realizarse de modo muy estricto. La purificación general de disolventes y monómeros, ha de seguir la técnica general, en cuanto a eficacia y rigurosidad, si han de obtenerse polímeros de una longitud apreciable. Para hacerse una idea, si queremos obtener pesos moleculares del orden de 100.000 - 200.000, es necesaria, que las reacciones de terminación extrañas

destruyan menos del 1% de los centros activos, para lo cual hace falta que la concentración de impurezas sea inferior a 3×10^{-6} mol/l.

El manejo de compuestos purísimos en las instalaciones de alto vacío, junto con los requerimientos para su medida y análisis, como en el caso de las soluciones de complejos organometálicos, la naturaleza inestable y peligrosa de algunos compuestos, la gran rapidez de las polimerizaciones y otras circunstancias relacionadas, constituyen factores que implican grandes dificultades experimentales, capaces de poner a prueba al investigador, y que han sido la principal razón del lento progreso realizado en este campo de trabajo.

El esclarecimiento de la estructura de los copolímeros de bloque presenta, también, grandes dificultades. Junto a una probable dispersidad de tamaños, se presentará, igualmente, dispersidad de composición química, a poco que las condiciones experimentales se aparten de las condiciones ideales. Es posible suponer la estructura del copolímero deducida de la marcha de la síntesis, pero, a veces, pueden intervenir reacciones secundarias que complican en gran manera la estructura química de la molécula. Esto ocurre cuando los carbaniones reaccionan con grupos funcionales de la molécula de monómero, distintos al doble enlace propagador de la cadena.

La separación de los copolímeros y homopolímeros presentes en los productos de reacción, presenta notables problemas de solubilidad, que se reflejan, por ejemplo, cuando se intenta fraccionar un copolímero de bloque por alguna técnica con disolventes y precipitantes.

La investigación de las propiedades de los copolímeros de bloque en disolución ofrece amplio campo de estudio, y pueden ser aproximadas con finas técnicas, especialmente la dispersión de luz, en conexión con la ultracentrifugación, osmometría y viscosimetría. De estos estudios, pueden deducirse interesantes conclusiones respecto de las características moleculares del copolímero, tales como promedios del peso molecular, configuración hidrodinámica, secuencias químicas de los bloques, etc. Indirectamente, pueden también estudiarse los problemas relacionados con la dispersidad del peso molecular.

El trabajo que se describe en las páginas de esta memoria ha sido realizado en el transcurso de cuatro años. En él se recogen los resultados obtenidos en la síntesis de varios tipos de copolímeros de bloque, utilizando diversas técnicas experimentales muy finas de polimerización aniónica, que constituyen un apreciable avance en la metodología de estas reacciones. Se incluye, además, el estudio combinado de la polidispersidad de tamaños en el caso de un homopolímero aniónico, así como diversas técnicas y métodos de

caracterización de copolímeros de bloque. Se ha desarrollado, especialmente, el estudio de las propiedades en disolución de algunos tipos de copolímeros de bloque, mediante las técnicas de refractometría diferencial y dispersión de luz.

A fin de facilitar su exposición, dividimos esta memoria en las siguientes partes:

I. TECNICAS GENERALES DE POLIMERIZACION ANIONICA

- 1. Instalación de alto vacío**
- 2. Obtención de nitrógeno purísimo**
- 3. Purificación del tetrahidrofurano**
- 4. Purificación de los monómeros:**
 - a. Estireno**
 - b. Acrilonitrilo**
 - c. Metacrilato de metilo**
 - d. 4-vinilpiridina**
- 5. Preparación de catalizadores aniónicos**
 - a. sodio-naftaleno**
 - b. sodio-bifenilo**
- 6. Valoración cuantitativa de los catalizadores**

II. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS

- 1. Viscosimetría**
- 2. Osmometría**
- 3. Análisis turbidimétrica**
- 4. Espectrografía de infrarrojo**
- 5. Ultracentrifugación**

III. METODOS DE SINTESIS Y AISLAMIENTO DE LOS COPOLIMEROS

- 1. Copolímero estireno-acrilonitrilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 2. Copolímero metacrilato de metilo-acrilonitrilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 3. Tercopolímero estireno-metacrilato de metilo-acrilonitrilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 4. Copolímero estireno-metacrilato de metilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 5. Copolímero estireno-4-vinilpiridina**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**

IV. LA DISPERSIDAD DEL TAMAÑO MOLECULAR EN POLIMERIZACION ANIONICA

- 1. Preparación de un poliestireno monodisperso**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación y aislamiento del homopolímero**
 - c. Caracterización**
 - d. Ultracentrifugación**

V. ESTRUCTURA Y PESO MOLECULAR DE LOS COPOLIMÉROS DE BLOQUE POR DISPERSION DE LUZ

- 1. Refractometría diferencial**
 - a. Calibrado**
 - b. Medida de incrementos de índice de refracción dn/dc**
- 2. Dispersión de luz**
 - a. Teoría para homopolímeros**
 - b. Teoría para copolímeros de bloque**
 - c. Turbidímetro fotoeléctrico**
 - d. Longitud de onda real**
 - e. Calibrado**
 - f. Simetría de la envolvente de dispersión. Medidas de fluorescencia**
- 3. Dispersión de luz en disolventes puros**
 - a. Dependencia angular de la intensidad dispersada en varios disolventes**
 - b. Medida de la intensidad reducida a 90°**

4. Dispersión de luz en un poliestireno monodisperso
5. Dispersión de luz en el copolímero estireno-meta-
crilato de metilo
6. Dispersión de luz en el copolímero estireno-4-
vinilpiridina

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

C O N C L U S I O N E S

I. TECNICAS GENERALES DE POLIMERIZACION ANIONICA

- 1. Instalación de alto vacío**
- 2. Obtención de nitrógeno purísimo**
- 3. Purificación del tetrahidrofurano**
- 4. Purificación de los monómeros:**
 - a) Estireno**
 - b) Acrilonitrilo**
 - c) Metacrilato de metilo**
 - d) 4-vinilpiridina**
- 5. Preparación de catalizadores aniónicos:**
 - a) Sodio-naftaleno**
 - b) Sodio-bifenilo**
- 6. Análisis cuantitativo de los catalizadores**

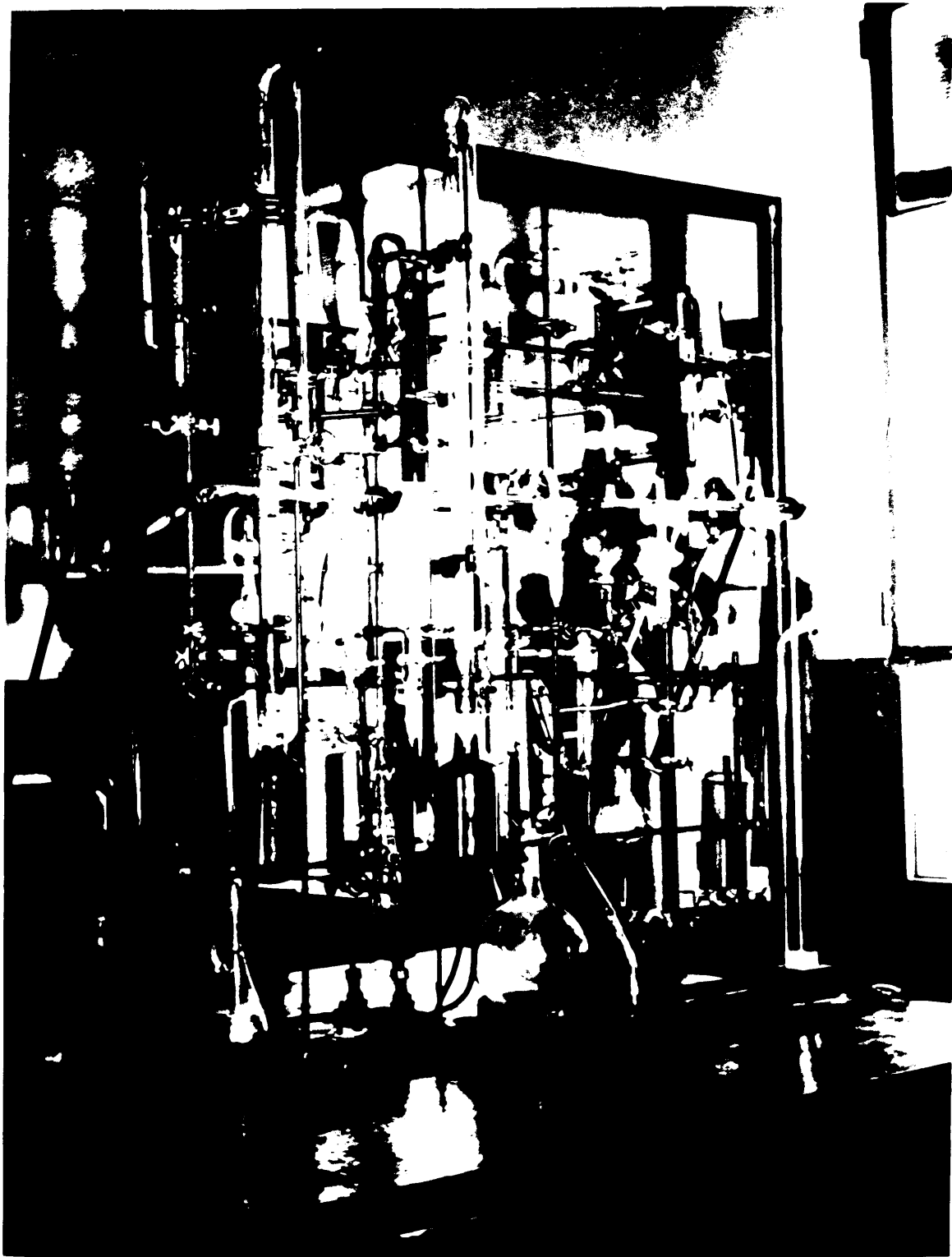
I. TECNICAS GENERALES DE POLIMERIZACION ANIONICA

1. Instalación de alto vacío

Experimentos previos a la presente investigación (15), en los que se empleó sodio-naftaleno como iniciador de polimerización, pusieron de manifiesto que este tipo de iniciador y la reacción de propagación resultante son muy sensibles a trazas de aire o agua. Por lo tanto, deben de utilizarse unas condiciones experimentales muy rigurosas, en cuanto a la ausencia de aire o agua, en todo el transcurso de la polimerización, si se quiere obtener datos cuantitativos.

Se requiere un aparato con el que sea posible remover todas las impurezas que puedan reaccionar bien con el complejo empleado como iniciador o con el polímero aniónico en crecimiento. Algunas impurezas, este es, agua o peróxidos, pueden eliminarse por medios convencionales. No obstante, para la polimerización realizada en este trabajo, aún trazas de dióxido de carbono, agua y oxígeno del aire deben de excluirse. Una línea de alto vacío permite llevar a cabo tan rigurosas condiciones experimentales.

El tipo de línea de alto vacío empleado en este trabajo de investigación se muestra en la fotografía (1). La línea de alto vacío, primariamente, se compone de una bomba rotatoria de aceite capaz de producir un vacío del orden de 10^{-1} a 10^{-2} mm. Hg. El vacío previo producido por esta bomba



sirve para poner en funcionamiento una bomba de difusión de mercurio, que permite reducir la presión en el sistema a 10^{-5} - 10^{-6} mm. Hg. Se utilizan dos "traps" con aire líquido, uno situado entre la bomba difusora y rotatoria para eliminar cualquier sustancia que pueda alterar el aceite de ésta, y otro colocado entre la difusora y el manómetro McLeod con objeto de eliminar los gases condensables, de tal manera que la presión medida por éste corresponda únicamente a oxígeno y nitrógeno. Un segundo propósito de este último "trap" es evitar que los vapores de mercurio procedentes de la bomba de difusión alcancen la zona donde se encuentran los monómeros, disolvente, etc.

Toda línea de alto vacío está construida en tubo de vidrio Pyrex soldado. Puede demostrarse fácilmente que cuando el vacío se aproxima a 10^{-6} mm. Hg. el diámetro del tubo de vidrio debe de ser de 35 mm. para permitir una evacuación eficiente de un dilatómetro. En el aparato usado por nosotros únicamente determinadas partes tienen ese diámetro, las que están unidas con los balones que contienen el disolvente, el resto del tubo tiene un diámetro de 15 mm. puesto que este es el tubo de mayor diámetro que permite una cómoda construcción de un aparato que es rígido y grande y al que darle un templado adecuado es, prácticamente, imposible. A lo largo de la línea de vacío están soldadas unas 12 llaves de alto vacío que permiten aislar zonas de ella o bien, mediante conos esmerilados, hacer tomas de vacío.

2. Técnica general de alto vacío

Tratamiento del vidrio.- Balones, aparatos de polimerización, etc., se limpiaron en primer lugar con ácido nítrico concentrado al que se le adicionaron unas pocas gotas de etanol. Se lavaron con agua destilada, seguida de acetona, y se secaron en estufa a 100°C.

Para el propósito del trabajo realizado en esta investigación, una vez sacados de la estufa de secado, se conectaron a la línea de vacío y se evacuaron. Cuando se obtuvo una lectura de presión de 10^{-3} mm. Hg, indicada por el manómetro de McLeod, los aparatos de vidrio se calentaron con un soplete de mano hasta que la llama en la superficie del vidrio toma color amarillo. Esto corresponde a una temperatura de 300°C, aproximadamente. El calentamiento se continuó durante unos 15-30 minutos dependiendo del tamaño del aparato de vidrio. El aparato de vidrio durante este calentamiento se evacuó de una manera continua. Cuando se alcanza una presión de 10^{-5} - 10^{-6} mm.Hg durante el ciclo de calentamiento, se retira la llama y el aparato se deja enfriar a temperatura ambiente, continuándose todavía la evacuación. El propósito de este tratamiento fue eliminar de la superficie del vidrio el gas adsorbido y el film de agua que aquélla siempre retiene tenazmente.

En el caso de buretas calibradas, no se calentaron sino que, únicamente, se evacuaron durante 6 hr. a una presión de 10^{-6} mm. Hg.

Eliminación del aire absorbido por líquidos.- Todas las materiales empleados en este trabajo se desgasificaren antes de cualquier operación subsiguiente, tal como secado o destilación. El procedimiento de desgasificación de líquidos se realizó como sigue. El balón con el líquido que se va a desgasificar se conectó a la línea de vacío y entonces se enfrió hasta congelación.

Los baños de enfriamiento que se usaron fueron aire líquido, o una mezcla frigorífica de alcohol y nieve carbónica, dependiendo del punto de congelación del líquido a desgasificar. Una vez que el líquido contenido en el balón se hubo congelado, se evacuó por apertura de la llave existente entre él y la línea de vacío. Después de aproximadamente unos 5 minutos, se cerró la llave y mediante un baño con alcohol se descongeló. La congelación y descongelación se repitió hasta alcanzar un vacío de 10^{-5} - 10^{-6} mm.Hg con el líquido congelado. Se consideró entonces que el producto estaba desgasificado y en condiciones de subsiguiente uso.

Destilación de líquidos en línea de alto vacío.- La técnica de manejo de productos volátiles en un sistema de alto vacío depende del hecho de que los gases difunden rápidamente en vacío. Esto hace posible transferir materiales volátiles a cualquier parte deseada del sistema simplemente por enfriamiento de ésta a una temperatura en la que los materiales tengan una baja presión de vapor.

En ausencia de cantidades apreciables de gases no condensables, esta transferencia de materiales volátiles a una zona fría tiene lugar rápidamente. No obstante, en presencia de aún pequeñas cantidades de gases no condensables, la difusión de moléculas condensables disminuye notablemente. Es preciso mantener la presión parcial de gases no condensables por debajo de 10^{-3} mm.Hg, a fin de efectuar una transferencia cuantitativa de productos condensables, a una velocidad adecuada. Por tanto, es muy importante una adecuada degasificación de los líquidos antes de su destilación.

Un segundo factor que influencia la velocidad de destilación de vapores condensables es la temperatura del baño de enfriamiento en relación con el punto de congelación del producto condensado. Generalmente, se usó un baño de alcohol para mantener la temperatura del balón desde el que se destila el producto, próxima a la temperatura ambiente.

2. Obtención de nitrógeno purísimo

En una de las polymerizaciones más adelante descritas se utilizó una corriente de nitrógeno como agente de agitación. A tal objeto, fue preciso montar un sistema de purificación de nitrógeno procedente de una bala a presión, lo cual se hizo del siguiente modo.

La eliminación de agua, dióxido de carbono y demás impurezas (vapores de aceite) es relativamente fácil de realizar. La dificultad estriba en separar las últimas trazas

de oxígeno. El método usado con mayor frecuencia, basado en hacer pasar el gas sobre Cu al rojo, sólo puede emplearse cuando no se requiere un producto muy puro, ya que la presión de descomposición del óxido cúprico a la temperatura del rojo no es despreciable, por lo que se estimó más conveniente utilizar el siguiente método.

Meyer y Ronge (16) han ideado un dispositivo muy apropiado, que se describe a continuación. Se utiliza un tubo que tiene 75 cm. de longitud y 4 cm. de diámetro, y sobre él se arrolla directamente un hilo de 10 m. que tiene una resistencia de 64 ohmios. Con ayuda de un variac y un termómetro se regula la temperatura del interior a unos 170°C. Se ha de mantener esta temperatura, tanto en el proceso de oxidación como durante el de reducción, ya que se ha demostrado que si se mantiene dicha temperatura queda garantizada la eficacia del aparato durante mucho tiempo.

Un tubo exterior de vidrio, fijado por sus extremos al anterior por medio de amianto, reduce las pérdidas de calor y no impide observar el interior del tubo. La carga del tubo se preparó por el siguiente procedimiento.

Se disolvieron 120 gr. de carbonato básico de cobre en 2 litros de amoníaco concentrado y la solución se evaporó a sequedad sobre baño de agua, en presencia de 420 gr. de tierra de infusorios purificada. Cuando la masa obtenida está aún algo húmeda, se desmenuza con una espátula en fragmentos de unos 5 mm., y se seca el producto por completo a 150-180°.

hasta que las partículas adquieren brillo pardusco. Se tamiza el polvo y los granos resultantes se introducen en el tubo interior. Por la parte superior de éste se introduce una corriente de hidrógeno, y después de haber desalojado todo el aire, se conectó la resistencia de calefacción.

Durante la reducción del óxido cúprico se forma agua, que se acumula en la parte inferior del tubo, y se saca mediante vacío. Cuando el relleno ha adquirido una coloración violeta oscura, el aparato está en condiciones de ser utilizado.

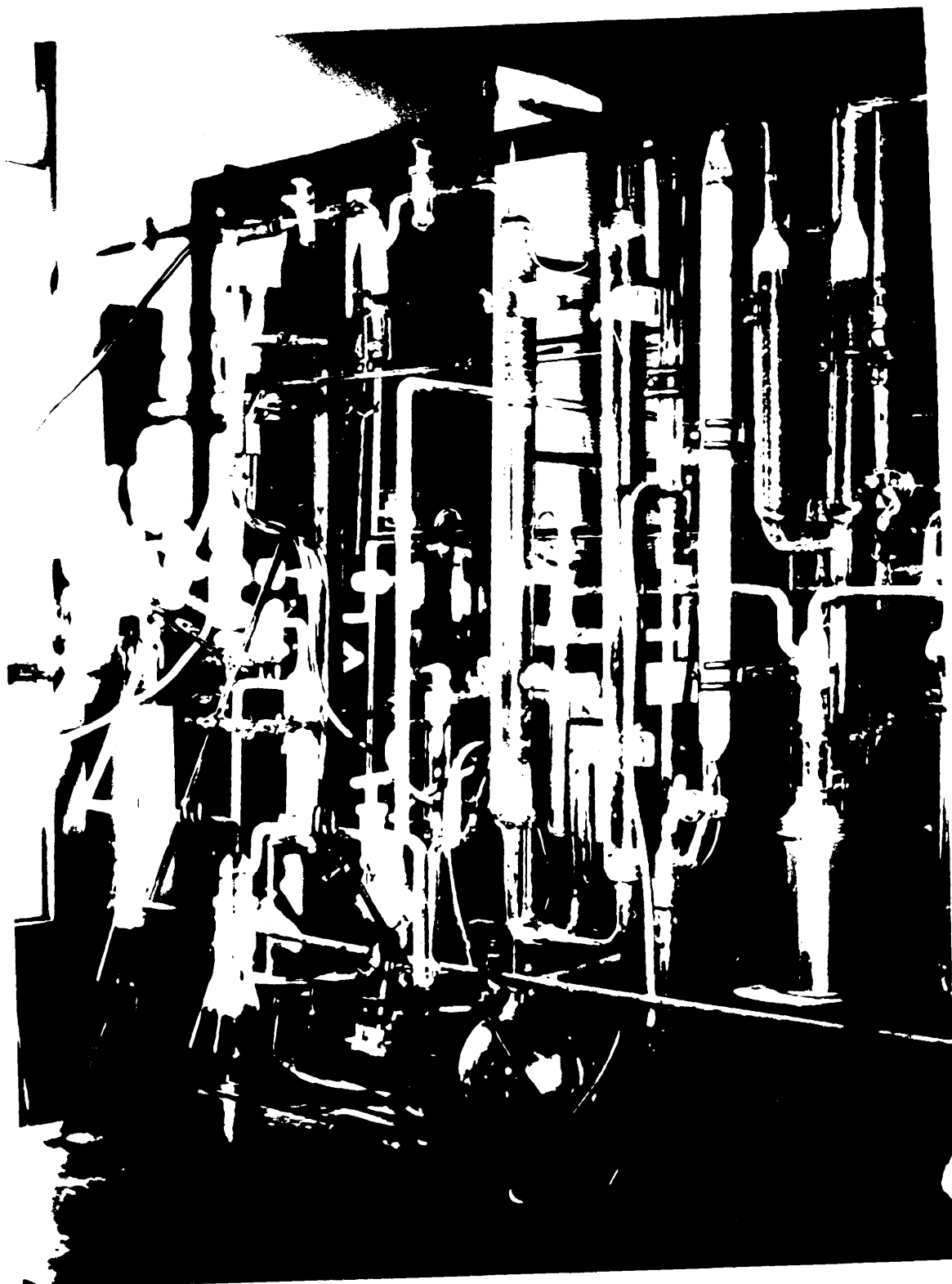
El nitrógeno se introduce en el aparato por la parte superior, sale por el otro extremo del tubo y después de pasar por un refrigerante, se seca mediante sulfúrico y gel de sílice, utilizándose un tubo con cal sodada para la eliminación de CO_2 . El nitrógeno procedente de este último tubo pasa por dos "traps" con aire líquido, que eliminan las últimas trazas de gases condensables; basta recordar que la presión de vapor del agua a la temperatura del aire líquido es del orden de 10^{-19} mm.Hg. Por último, el nitrógeno burbujea por dos "traps" conteniendo, uno, benzofenona-sodio en dioxano y el otro difenilo-sodio en tetrahidrofurano.

Puesto que estas dos últimas disoluciones son de color azul intenso y extraordinariamente activas frente a sustancias de tipo ácido en el sentido de Lewis y, además, son de la misma naturaleza que los compuestos que se utilizan como catalizadores, se comprende que una constancia de dicho color

azul se interprete en el sentido de que el nitrógeno está altamente purificado y es apropiado para las polimerizaciones aniónicas que nos interesan.

Todo el sistema de purificación del nitrógeno se construyó en vidrio Pyrex soldado, habiéndose reducido al mínimo indispensable el número de llaves y conos esmerilados, tanto unas como otros de alto vacío, con objeto de evitar la posibilidad de penetración de aire en el interior del sistema, fotogr. (2). En la utilización de este aparato ha de tenerse la precaución de no introducir los "traps" más arriba indicados en aire líquido sin antes haber pasado nitrógeno, con las columnas de oxidación en funcionamiento, durante al menos media hora. De lo contrario, parte del oxígeno del aire, que existe entre las columnas de cobre y los "traps", se condensaría en estos y evaporándose lentamente produciría la decoloración de las disoluciones más arriba indicadas.

Sólo resta indicar, en relación con las columnas de cobre, que su especial ventaja estriba en que su eficacia se pone claramente de manifiesto por el traslado de la zona amarilla del óxido cuproso, entre la zona parda del óxido cúprico y la violeta del cobre. La carga absorbe unos 4 litros de oxígeno, de modo que se pueden purificar unos 400 litros de nitrógeno con un 1% de oxígeno. El nitrógeno así purificado contiene menos del $4 \times 10^{-5}\%$ de oxígeno.



3. Purificación del tetrahidrofurano

El disolvente utilizado en todas las polimerizaciones descritas en este trabajo fue el tetrahidrofurano.

Para su utilización en las polimerizaciones aniónicas descritas más adelante es preciso someterlo a una muy cuidadosa purificación, al objeto de eliminar cualquier sustancia de tipo ácido que en su manejo posterior dé lugar a una desactivación de los centros activos en la polimerización.

En los casos de los copolímeros estireno-acrilonitrilo, metacrilato de metilo-acrilonitrilo, y del terpolímero estireno-metacrilato de metilo-acrilonitrilo, la purificación del tetrahidrofurano se hizo de la siguiente forma.

Se utilizó tetrahidrofurano Fluka, que se hizo pasar a través de alúmina activa al objeto de eliminar los peróxidos, destilándose a continuación en una columna de, aproximadamente, 18 pisos teóricos, con relleno de anillos Raschig y recogiendo la fracción que destila a 64,5°C. Posteriormente, se puso a reflujo sobre hidruro cálcico durante unas cuatro horas, e introduciéndole luego en un balón, con más hidruro cálcico fresco, que se conectó a la línea de alto vacío. Se hizo una primera desgasificación, y se dejó en digestión durante al menos unos dos días hasta que cesó el burbujeo de hidrógeno, haciéndose entonces una completa desgasificación del tetrahidrofurano. Se destiló entonces a otro balón en el que previamente se había introducido hidruro cálcico y en éste se dejaba hasta su utilización en la polimerización.

Con el método de purificación anteriormente descrito, al realizar las polimerizaciones se observaba que los dos o tres primeros mililitros de catalizador, añadidos sobre el disolvente, se destruían en contacto con éste. Esto era una señal evidente que el disolvente no estaba completamente purificado. En vista de lo cual, se mejoró el método de purificación para el disolvente utilizado en las polimerizaciones siguientes, estireno-metacrilato de metilo, estireno-4-vinilpiridina y estireno homodisperso.

Hasta encontrar un método definitivo para la purificación del disolvente se hicieron diversos tanteos. Así, por ejemplo, el disolvente tratado en la forma anteriormente descrita, y situado en F (fig. 1), se destilaba en alto vacío al balón B, que estaba unido al refrigerante C y a la válvula de mercurio D. En el balón B previamente se había formado un espejo de sodio. Con la llave de la válvula de mercurio D abierta se ponía a reflujar el disolvente durante unas 4 horas. Transcurridas las cuales se desgaseificaba y destilaba en alto vacío al balón A, que contenía otro espejo de sodio y en este balón permanecía el disolvente hasta su posterior utilización.

Pero si bien este método de purificación es más efectivo que el anterior, adolece del mismo defecto, esto es, no existe en él indicación visual alguna de que, en un momento, dado, el disolvente esté completamente purificado. Por esta razón, se mejoró el método de purificación en la forma que

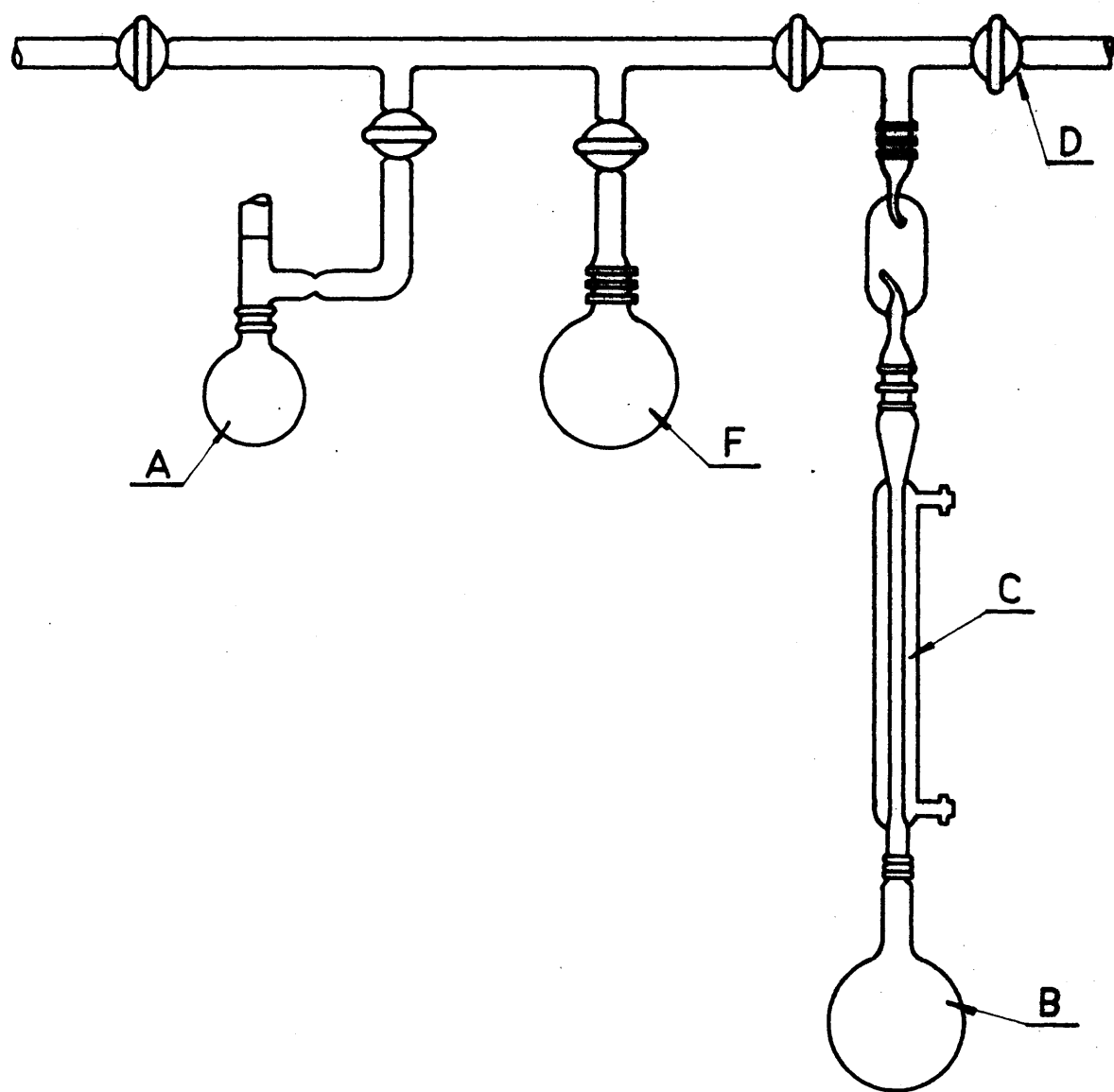


Fig. 1 Purificación de disolvente

a continuación se describe y fue el que se utilizó en las polimerizaciones más arriba indicadas.

En un balón de 1 litro provisto de un refrigerante y una válvula de mercurio, se introdujo el tetrahidrofurano y unos trozos de sodio y potasio junto a una pequeña cantidad de bifenilo. Una vez puesto a reflujo, comenzó primero por formarse la aleación de sodio-potasio, transcurrido cierto tiempo aparecía el color azul del compuesto sodio-bifenilo, dejándose entonces que continuase el reflujo durante unos 15 minutos.

Transcurrido este tiempo, se desmontaba el conjunto del aparato, conectándose el balón a la línea de alto vacío.

Generalmente, en esta operación desaparecía el color azul del sodio-bifenilo al ponerse en contacto con el aire. Desgasificado el tetrahidrofurano, se destiló a otro balón en el que previamente se había formado aleación de sodio y potasio en presencia de una pequeña cantidad de bifenilo. Se esperaba a la aparición del color azul del complejo para volverle a destilar de nuevo a otro balón con aleación de sodio-potasio y bifenilo.

De esta forma se purificaron los 500 ml. que se utilizaban en cada polimerización.

La ventaja del método descrito sobre los anteriores es obvia, por un lado se reduce considerablemente el tiempo invertido en la purificación completa del disolvente, pues

se realiza cómodamente en una jornada completa de laboratorio, 12 horas, y, por otra, se tiene siempre una indicación visual de la pureza del disolvente.

4. Purificación de los monómeros

a) Estireno

Para este tipo de polimerización la pureza del monómero es muy importante puesto que pequeñas cantidades de impurezas de tipo ácido son suficientes para que la polimerización no sea completa. Un cálculo sencillo nos indica por debajo de qué límites se debe mantener la concentración de impurezas para que la polimerización transcurra cuantitativamente. Así, por ejemplo, en la polimerización de 0,1 mol de monómero por la acción de 10^{-4} moles de catalizador, se consigue un grado de polimerización de 2×10^3 , que corresponde a un peso molecular de 200.000. Si se quiere que las reacciones de terminación destruyan menos del 1% de los centros activos es preciso que la concentración de impurezas sea inferior a 10^{-6} moles (lo que, para 300 ml. de solución, equivale a 3×10^{-6} mol/litro). Si se desea preparar un polímero de peso molecular más grande, la concentración de iniciador será más pequeña y la proporción relativa de reacciones de terminación más elevada, si la pureza de los reactivos se mantiene la misma.

Teniendo esto en cuenta, se comprende el gran cuidado con que ha de realizarse la purificación de los monómeros.

Se utilizaron dos métodos para la purificación del estireno: diferenciándose ambos en el último paso de purificación.

Para el caso de los copolímeros estireno-acrilonitrilo, metacrilato de metilo-acrilonitrilo y del terpolímero estireno-metacrilato de metilo-acrilonitrilo, el método utilizado fue el siguiente:

En primer lugar, el estireno se lavó tres veces con una disolución de NaOH al 10% para eliminar el inhibidor, generalmente formado por un derivado de la hidroquinona, y a continuación tres veces con agua. Se decanta, se separa de ésta y se le hace un primer secado con cloruro cálcico.

Transcurridas 24 horas, se destila a 12 mm. de presión en atmósfera de nitrógeno, se introduce en un dilatómetro con gel de sílice y se conecta a la línea de alto vacío. Se degasifica y se deja durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se destila en alto vacío a un dilatómetro que contiene hidruro cálcico, dejándolo en digestión hasta que cesa el desprendimiento gaseoso, operación que suele tardar de dos a tres días.

Durante todo este tiempo se hicieron repetidas degasificaciones, siguiendo el método ya descrito.

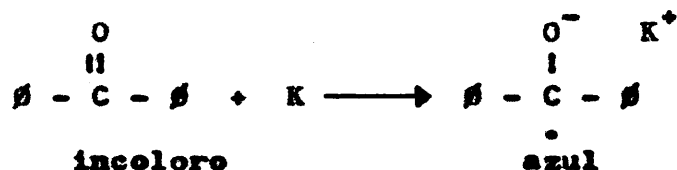
Tras esta operación, se colocó en la línea de vacío una bureta provista de una llave de alto vacío. Precauciones especiales se tomaron al engrasar dicha llave para que no se formase ningún gramo de grasa que, al estar en contacto con

el monómero, se disolviese y diera lugar a una parcial o total terminación de centros activos que propagan la polimerización.

A esta bureta se destila el estireno en cantidad deseada. Terminada esta operación, se cierra la llave de la bureta y se separa de la línea de alto vacío.

El método seguido para la purificación del estireno en los copolímeros estireno-metacrilato de metilo y estireno-4-vinilpiridina, así como para el poliestireno homodispersos, fue más eficaz utilizándose la benzofenona-potasio en la forma que se indica a continuación.

En un balón de 100 cc. se introdujo una cierta cantidad de benzofenona y potasio en relación algo superior a 1:1 molar. Se hizo un vacío superior a 10^{-4} mm.Hg y se calentó suavemente, hasta fusión de la benzofenona, formándose rápidamente el compuesto benzofenona-potasio de color azul. La reacción descrita por Morantz y Warhurst, transcurre según el esquema siguiente (11) (12):



La benzofenona-potasio no polimeriza al estireno (13). Basándose en este hecho, Wenger (14) utilizó este organometálico para eliminar las últimas trazas de impurezas en el estireno. Con la ventaja sobre el hidruro cálcico de que la

persistencia del color azul es indicación clara de que no existen impurezas en el estireno. Sobre la benzofenona-potasio se destiló, en alto vacío, el estireno, previamente destilado y seco sobre cloruro cálcico. Transcurrido cierto tiempo se volvió a destilar a una ampolla calibrada provista de un estrangulamiento que se cerró a la llama una vez concluida la destilación. El monómero se mantuvo en la ampolla, congelado en aire líquido, hasta el momento de su utilización.

b) Acrilonitrilo

La purificación de este monómero se hizo de la siguiente forma: se lavó tres veces con una disolución de ácido sulfúrico al 5%, posteriormente varias veces con una disolución acuosa de carbonato sódico al 5% y, por último, con agua(17).

Sesecó con cloruro cálcico durante 24 horas, y se colocó en un dilatómetro con hidruro cálcico en la línea de alto vacío, dejándolo en digestión hasta que cesó el burbujeo de hidrógeno, realizando repetidas degasificaciones. Se volvió a destilar el monómero a otro dilatómetro con hidruro cálcico fresco, destilándose por último la cantidad deseada de monómero a una bureta con llave de alto vacío.

c) Metacrilato de metilo

En el caso de los copolímeros metacrilato de metilacrilonitrilo y terpolímero estireno-metacrilato-acrilonitrilo, la purificación se realizó de una forma análoga a la

ya descrita para el estireno en los mismos copolímeros, esto es, utilizando hidruro cálcico como agente desecante.

Pero como, en el caso del estireno, este método de desecación no es completamente eficaz y así se observó, en las polimerizaciones más arriba indicadas, que, parte del catalizador, era consumido por las impurezas del monómero.

Por este motivo, se trató de encontrar un organometálico que, como ocurre en el caso del estireno con la benzofenona-metal alcalino, no iniciase la polimerización del metacrilato, pero sí eliminase todo tipo de impurezas que puedan afectar a la polimerización posterior.

A tal objeto, se ensayaron todos los derivados de la benzofenona con metales alcalinos, con y sin disolvente, y en todos los casos se observó, tras un periodo de iniciación de unos cinco minutos, una rápida polimerización con cambio de color azul de la benzofenona-metal alcalino, a un color amarillo fuerte de los macroiones del metacrilato de metilo.

De la misma forma se ensayó la N,N'-tetrametil-benzofenona con los metales alcalinos, y en todos los casos ensayados el metacrilato se polimerizaba como en el caso anterior.

Asimismo, se hicieron ensayos con dispersión de litio metálico y espejo de sodio, polimerizándose de una manera análoga al caso anterior.

Posteriormente, se trató de observar si las dicetonas conjugadas con anillos bencénicos en presencia de metales alcalinos, con y sin disolvente, disolvían el metal alcalino

con aparición de color.

En este sentido se ensayó el bencilo, previamente recristalizado en alcohol y perfectamente seco.

A tal objeto, se introdujo una cierta cantidad de éste en un matraz con un trozo de potasio en relación 1:1 molar. El matraz, por medio de una boca esmerilada, se unió a una línea de alto vacío, destilándose en su interior tetrahidrofurano. Apareciendo un color violeta que persistió hasta que se sacó el matraz de la línea de vacío, y se puso en contacto con el aire, en cuyo momento se decoloró rápidamente.

Sobre el bencilo-metal alcalino se destiló metacrilato de metilo en alto vacío, observándose que la polimerización del metacrilato no ocurría, al menos durante 24 horas, sin que desapareciese el color violeta del organometálico.

A la vista de lo cual, se utilizó este método como última fase de la purificación del metacrilato de metilo, que se empleó para preparar el copolímero estireno-metacrilato de metilo.

El metacrilato, en digestión con el bencilo-potasio, se destiló a una ampolla calibrada prevista de una pared fácilmente rompible, y de un estrechamiento que se cerró con un soplete de mano, una vez terminada la destilación en alto vacío.

d) 4-vinilpiridina

Se destiló a 12 mm.Hg, en atmósfera de nitrógeno, a fin

de eliminar el inhibidor, y se secó con cloruro cálcico durante 24 horas. Se puso en digestión sobre hidruro cálcico en un dilatómetro conectado a la línea de alto vacío, hasta que cesó el burbujeo de hidrógeno, haciendo repetidas desgasificaciones.

Se destiló en alto vacío la 4-vinilpiridina a otro dilatómetro, al que previamente se le ha formado un espejo de sodio. La 4-vinilpiridina en contacto con el sodio toma color rojo y aumenta la viscosidad hasta el punto de que en unas cuatro horas puede decirse que, en una estimación aproximada, polimerización el 50%.

Transcurrido este tiempo se destila en alto vacío a una ampolla, que se cierra a la llama, en atmósfera de nitrógeno purificado en la forma anteriormente dicha, y se conserva en aire líquido hasta el momento de su utilización.

5. Preparación de catalizadores aniónicos

Los catalizadores usados en las polimerizaciones descritas en este trabajo fueron naftaleno-sodio, para el caso de los copolímeros estireno-acrilonitrilo, metacrilato-acrilonitrilo y terpolímero estireno-metacrilato-acrilonitrilo, y bifenilo-sodio para los copolímeros estireno-metacrilato, estireno-4-vinilpiridina y poliestireno homodisperso.

Para las polimerizaciones realizadas a -78°C , parece más aconsejable utilizar como catalizador el bifenilo-sodio

que el naftaleno-sodio (18), ya sea por la mayor solubilidad del bifenilo-sodio en tetrahidrefurano (19) o bien por el mayor potencial redox del bifenilo-sodio, 2,60, respecto del naftaleno-sodio, 2,50 v. (20).

a) Naftaleno-sodio

Para la preparación de este catalizador se utilizó el aparato descrito en la figura 2.

Se introduce en el bulbo A un trozo de sodio limpio, previamente pesado, y en la parte B una cierta cantidad de naftaleno que esté respecto del sodio en relación 1:1 molar. La parte C del aparato la constituye una bureta provista de una llave de alto vacío y unida al resto del aparato por un cono esmerilado. Para formar el catalizador se comienza por unir todo el aparato a través del cono E, a la línea de vacío, y una vez que se alcanza un vacío de 10^{-4} mm.Hg, se calienta suavemente mediante un soplete de mano el bulbo A, hasta fusión del sodio; éste destila y condensa sobre las paredes frías de F, formando un espejo de sodio. Una vez hecho esto, se cierra el estrangulamiento mediante el soplete y se separa el bulbo A, que contiene los residuos de sodio, del resto del aparato.

A continuación, se calienta suavemente B, con lo cual sublima el naftaleno que se condensa en F, previamente enfriado con aire líquido.

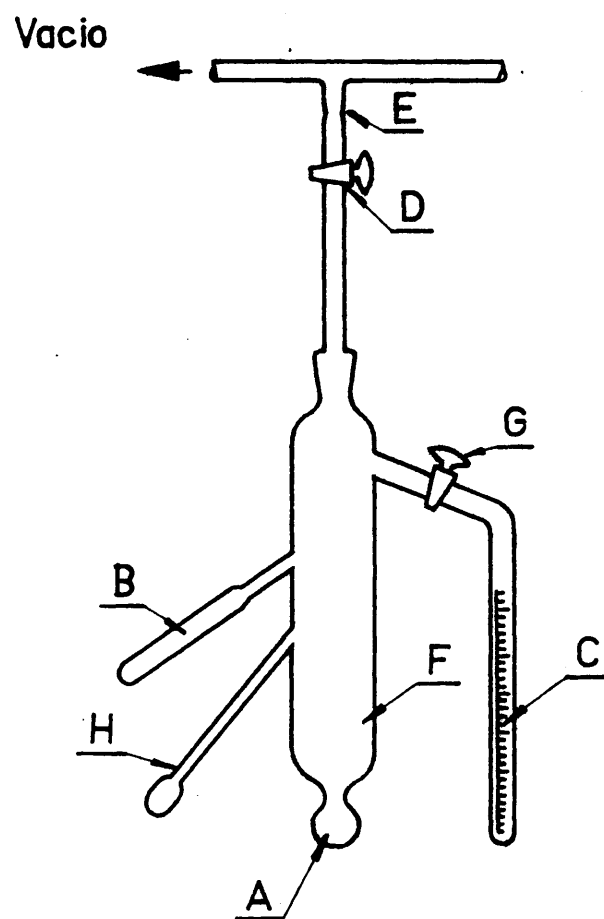


Fig.2 Aparato de preparación del catalizador

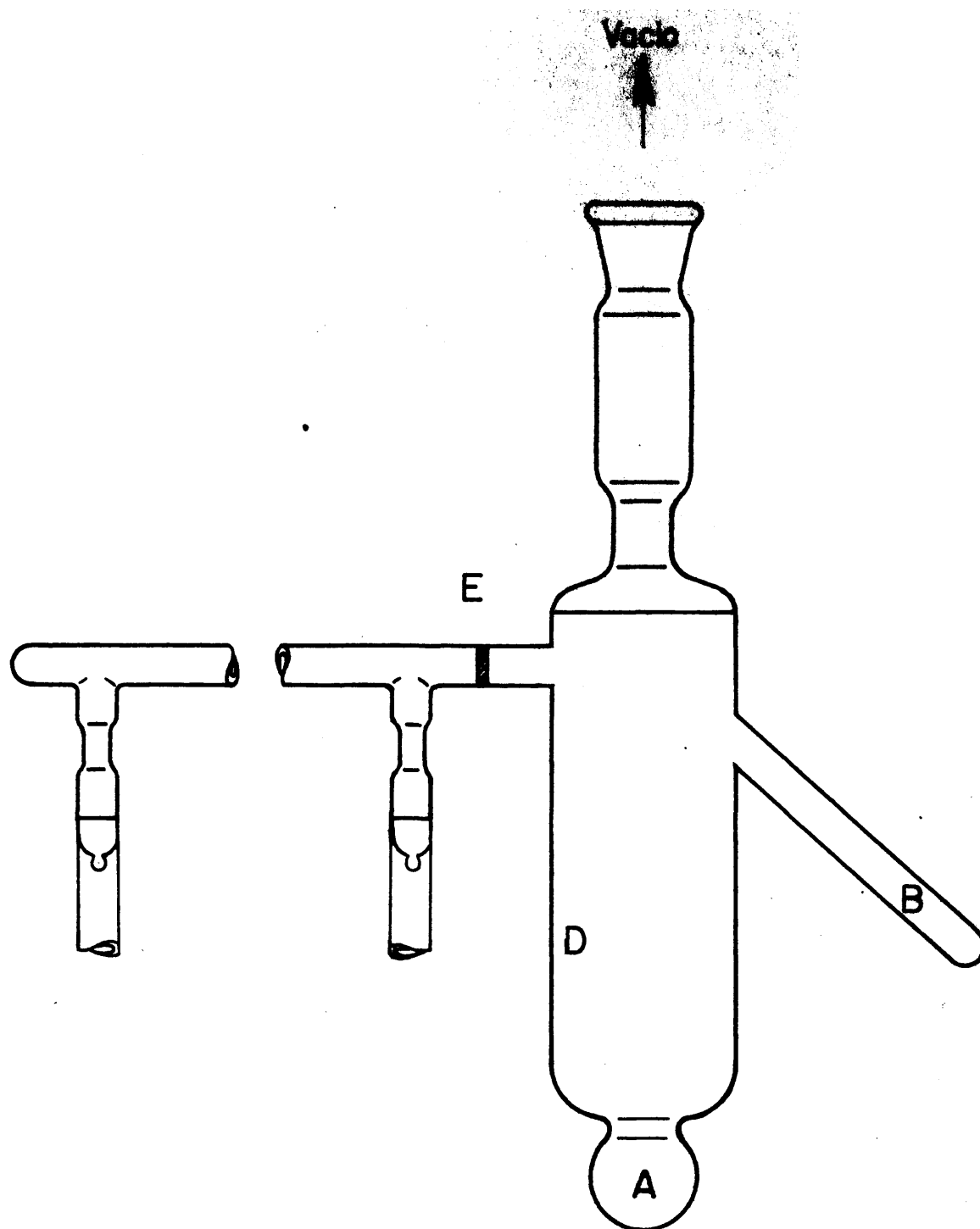


Fig. 3 Aparato de preparación del catalizador

Una vez realizado lo anterior, se destila en alto vacío tetrahidrefurano. Terminada la destilación, se cierra la llave D, se descongela el disolvente, con rápida aparición del color verde intenso del catalizador. Se espera un tiempo de 2-3 horas, para que reaccione todo el sodio.

Posteriormente, se pasa parte de la disolución del naftaleno-sodio, a un dilatómetro calibrado (H), el cual se cierra a la llama con un soplete, y el resto de la disolución se trasvasa a la bureta, que se cierra mediante la llave G; se separa la bureta con el catalizador del resto del aparato, se une a través del cono esmerilado, al reactor donde se va a realizar la polimerización.

b) Bifenilo-sodio

La preparación de este catalizador no difiere esencialmente de la anteriormente descrita, si bien se diferencian en el aparato utilizado (fig. 3). En este aparato, se evitó la presencia de conos esmerilados, que podrían permitir la entrada de aire, y en cualquier caso la grasa de estos provoca siempre una parcial destrucción del catalizador.

En la parte A del aparato se introduce un pequeño trozo de sodio limpio, y en B una cierta cantidad de bifenilo, en relación 1:1 molar.

Se une el aparato a la línea de alto vacío, a través del cono C, y se hace un vacío superior a 10^{-4} mm.Hg. Se calienta suavemente el bulbo A hasta fusión del sodio, y

Éste destila condensándose en las paredes frías de B con formación de un espejo de sodio, y posteriormente, mediante un soplete de mano, se cierra el estrangulamiento que une A con D, separándose el bulbo A, con los residuos de sodio.

Se introduce D en aire líquido, y se calienta B suavemente y el bifenilo se condensa en las paredes de D. Cerrándose mediante la llama el estrangulamiento que une B con D y separando B del resto del aparato. Manteniendo un Dewar con aire líquido en D, se destila a su interior tetrahydrofurano purificado.

Una vez acabada la destilación, se cierra el estrangulamiento que une el aparato con la línea de vacío, mediante la llama, y se separa de ésta. Al descongelar el disolvente, se forma el catalizador de color azul. Después de unas 2-3 horas, al disolución del catalizador se hace pasar a través de la placa filtrante E, al objeto de eliminar restos de sodio que no hayan reaccionado, al que están soldadas una serie de ampollas, previamente calibradas, que una vez llenas se cierran mediante la llama.

Dee de dichas ampollas se destinan a la valoración del catalizador, en la forma que en el apartado siguiente se indica.

6. Valoración cuantitativa de los catalizadores

La valoración del catalizador, antes de realizar la polimerización, o bien de los carbaiones del polímero al

final de ésta, se puede realizar por los siguientes métodos.

- a) Por volumetría ácido-base.
- b) Por reacción de los carbaniones con un halogenuro de alcohol, que da un halogenuro alcalino que se valora (21).
- c) Por valoración espectrofotométrica de los carbaniones (22).
- d) Por reacción de los carbaniones con un compuesto marcado, por ejemplo $^{14}\text{CO}_2$ (22).
- e) Por fijación sobre los centros activos de un compuesto que absorbe fuertemente en el visible o en el ultravioleta (22).

De todos estos métodos los más utilizados son el a) y b), que han sido los que nosotros hemos utilizado.

Para la valoración del catalizador utilizado en los copolímeros estireno-acrilonitrilo, metacrilato-acrilonitrilo y terpolímero estireno-metacrilato-acrilonitrilo, se utilizó únicamente el método a).

La desventaja del método indicado en primer lugar sobre los demás, radica en que al valorar la cosa formada en la hidrólisis del catalizador, si éste ha sido defectuosamente preparado se obtiene un valor más alto para la concentración del catalizador que el verdadero. Por otro lado, tiene a su favor que es el método más sencillo de realizar experimentalmente.

Los dos métodos a) y b) se utilizaron para la valoración del catalizador empleado en la obtención de los

copolímeros estireno-metacrilato, estireno-4-vinilpiridina y estireno homodisperso. El método a) se realizó de la siguiente manera:

Por rotura del dilatómetro calibrado que contenía la disolución de catalizador se hidrolizaba ésta, produciéndose NaOH, se diluía la disolución con 50 cc. de agua destilada, se adicionaba ClO 0,01 N con un exceso de 0,5 ml. y se valoraba a continuación por retroceso con NaOH 0,01 N.

El método b) se realizó de la siguiente manera:

Se utilizó bromuro de butilo, que reacciona con el organometálico dando BrNa, y posteriormente se valoró el bromuro formado. Para realizar lo anterior se siguió la siguiente técnica:

Mediante un cono esmerilado se une una ampolla del catalizador a la línea de alto vacío y se destila a su interior bromuro de butilo desgasificado y seco. Con la ayuda de un pequeño trozo de varilla de hierro y un imán, se rompe la pared fina de la ampolla, con lo cual el bromuro de butilo reacciona con el bifenilo-sodio. Se valora éste según el método de Volhard.

Para esto se lava la ampolla con agua destilada, que se recoge en un erlenmeyer de 250 ml., se adicionan 5 ml. de ácido nítrico 1,5 molar, y a continuación un ligero exceso de NO_3Ag . Se adicionan 2 ml. de disolución de $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, y se valora el exceso de NO_3Ag con una disolución

0,01 N de tiocianato amónico, hasta que persiste un color pardo rojizo.

Tanto el método acidimétrico como el argentométrico dan el mismo valor, si el catalizador ha sido preparado recientemente. En el caso de que diste más de un mes de su preparación, hay interacción del catalizador con el disolvente, en este caso tetrahidrofurano, con parcial destrucción de aquél, por lo que el valor dado por ambos métodos difiere, siendo el valor verdadero el dado por el método argentométrico (14). En nuestro caso, siempre se utilizaron catalizadores recién preparados para la obtención de los copolímeros.

II. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE HOMOPOLIMEROS
Y COPOLIMEROS

1. Viscosimetría
2. Osmometría
3. Análisis turbidimétrico
4. Espectrografía de infrarrojo
5. Ultracentrifugación

1. Viscosimetría

Un fenómeno característico de las macromoléculas en disolución es su capacidad para aumentar el valor de la viscosidad de los líquidos en que están disueltas, manifestación de su carácter voluminoso, y por tanto, de su estructura típica.

A una determinada concentración, esta viscosidad es una función del peso molecular, aumentando con el mismo. Por ello, las medidas de viscosidad proporcionan, en cierta medida, una relación directa con el peso molecular. Sin embargo, las medidas de viscosidad de disoluciones de polímeros no suministran una medida absoluta de la magnitud molecular; y la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular debe establecerse como resultado de otras medidas absolutas.

La viscosidad absoluta en un viscosímetro capilar se calcula a partir de la ecuación

$$\eta = A \rho t - B \rho / t$$

en la que ρ es la densidad de la disolución, t el tiempo de caída y A y B dos constantes de calibrado del viscosímetro. La viscosidad relativa se obtiene dividiendo la viscosidad de la disolución por la del disolvente, y la viscosidad específica $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ expresa el incremento de viscosidad atribuible al soluto. La relación η_{sp}/c es una

medida de la capacidad específica del polímero para aumentar la viscosidad con respecto al disolvente puro. El valor límite de esta relación a dilución infinita se llama "viscosidad intrínseca" o "número de viscosidad límite" (23).

$$[\eta] = \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c=0} = \left[\frac{\eta_r - 1}{c} \right]_{c=0}$$

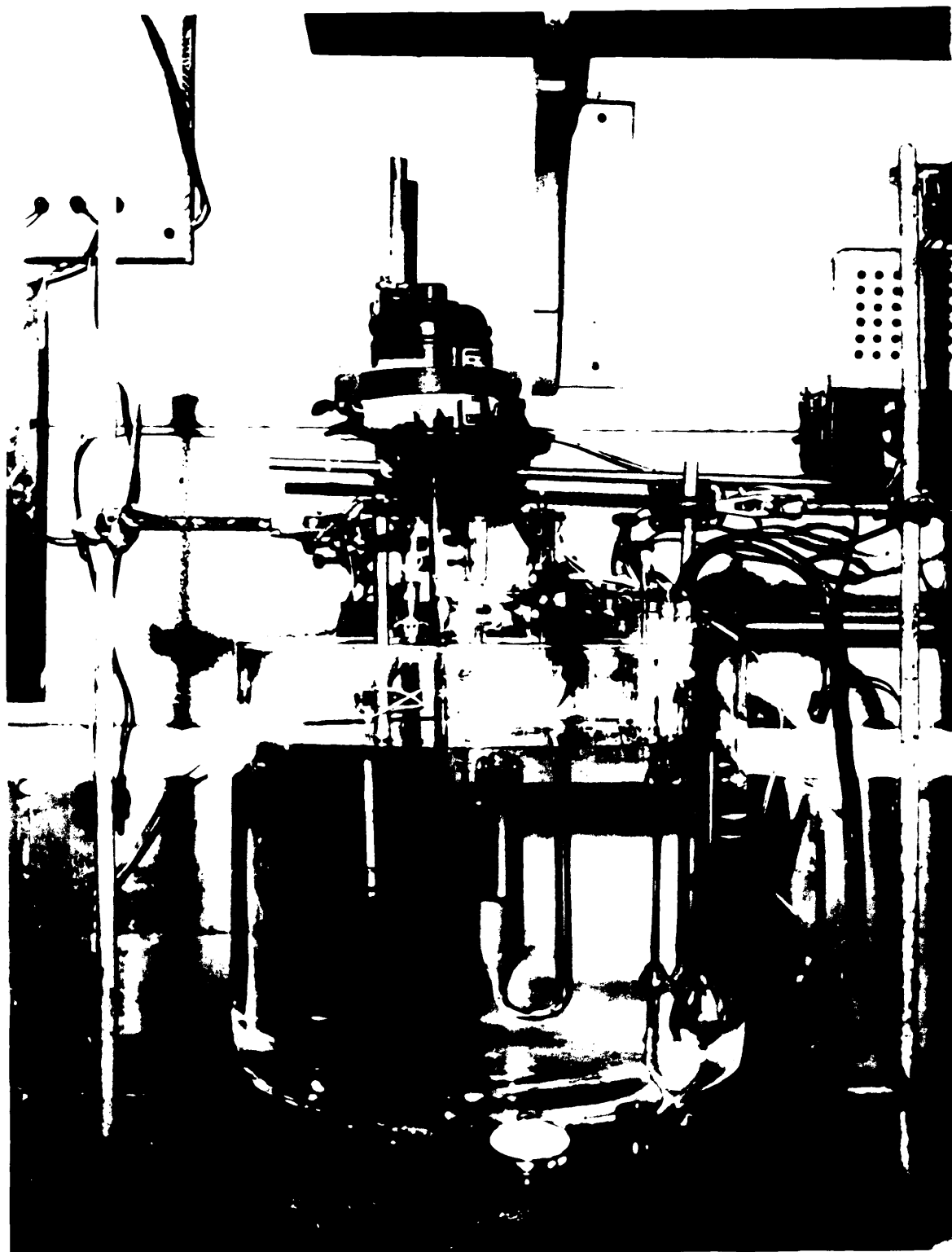
La concentración se expresa, generalmente, en gramos por 100 ml. de disolución y la viscosidad intrínseca viene dada en dl.gr^{-1} .

Para obtener el valor de la viscosidad intrínseca es necesario realizar una extrapolación de los valores de las viscosidades reducidas obtenidas para varias concentraciones, pero el procedimiento para realizar esta extrapolación es relativamente sencillo. Las gráficas η_{sp}/c frente a c son, normalmente, líneas rectas.

Se ha utilizado un viscosímetro modelo Ubbelohde de nivel suspendido, modificado para realizar diluciones sucesivas sin necesidad de sacar la solución primera (fotogr. 3). La técnica de medida es la siguiente:

El viscosímetro se sujetó rígidamente mediante pinzas Terry, a una barra de latón de 9 mm. de diámetro, previamente niquelada para evitar corrosión en el agua del termostato e introducida y colocado verticalmente en el mismo.

El disolvente, previamente filtrado a través de una placa porosa, se introduce en el bulbo cónico del viscosímetro



mediante una pipeta. El tubo del centro se cierra con un tapón esmerilado y se eujeta con los dedos mientras se insufla aire a presión con una pera de caucho por el tubo de llenado. El líquido asciende por el tubo capilar hasta un nivel conveniente, dejando entonces escapar el aire, por lo que inmediatamente el nivel del líquido se rompe en la base del capilar, formando así un nivel suspendido. Se mide el tiempo de caída del disolvente al pasar entre las dos marcas.

Igualmente, se repite con la disolución primera (concentración inicial 0,5 a 1%), una vez que el viscosímetro ha sido limpiado y secado escrupulosamente. Después se añaden de 3 a 5 ml. de disolvente a la disolución inicial, burbujear un poco de aire lentamente con la pera de goma para asegurar una mezcla homogénea, y se repite la medida del tiempo de caída, y así sucesivamente con las restantes disoluciones. En la última disolución, se determina la concentración por pesada y conociendo la relación de dilución pueden hallarse fácilmente las concentraciones de las disoluciones intermedias. Una vez conocidas las concentraciones y los valores η_{sp}/c calculados a partir de los tiempos de caída se construye la gráfica η_{sp}/c frente a c y se calcula la viscosidad intrínseca.

Tanto el disolvente como las disoluciones a medir, deben estar perfectamente filtradas, ya que pequeñas impurezas e incluso partículas de polvo, pueden conducir a resultados erróneos.

Para este fin se ha utilizado una placa porosa muy fina soldada a un esmerilado, y unida a un colector cilíndrico.

Osmometría

Puesto que todos los polímeros son mezclas de macromoléculas de diferentes tamaños, los pesos moleculares obtenidos son siempre valores medios, cuyo orden estadístico depende del método físico utilizado en su determinación, es decir, de la propiedad de la sustancia que influye en la técnica experimental utilizada. Estos pesos moleculares medios pueden determinarse por medios físicos adecuados e, cuando es posible, por análisis químico de grupos terminales.

Los diferentes métodos físicos utilizados actualmente se basan en medidas de presión osmótica, dispersión de luz, equilibrio de sedimentación, velocidad de sedimentación en relación con medidas de difusión y viscosidad de disoluciones. Todos ellos, excepte el último, son métodos absolutos, y en cada uno se requiere extrapolación a dilución infinita para cumplir los requerimientos de la teoría de disoluciones de altos polímeros. Básicamente, los métodos físicos dependen de las propiedades termodinámicas de la disolución (por ejemplo, el cambio de energía libre debido a la presencia de moléculas de polímero) o a su comportamiento cinético (por ejemplo, el incremento de viscosidad) o de una combinación de ambos.

Las disoluciones de polímeros exhiben, generalmente, desviaciones con respecto a su comportamiento a dilución infinita, ya a concentraciones notablemente bajas; por ello es necesario no sólo realizar las experiencias a bajas concentraciones, sino además, extrapolar a dilución infinita los resultados obtenidos a las más bajas concentraciones prácticamente utilizables.

Los resultados que se obtienen en las medidas de presión osmótica dan la presión osmótica en función de la concentración del polímero. El problema está en deducir el peso molecular a partir de estos datos. La ecuación clásica válida para disoluciones diluidas de moléculas normales es

$$\pi/c = RT/M$$

según la cual π/c debiera ser independiente de la concentración e igual a RT/M . En general, las disoluciones de polímeros no cumplen esta ley, sino que π/c aumenta de manera casi lineal al aumentar c , dependiendo la pendiente de esta recta del sistema polímero-disolvente. Con un mismo polímero disuelto en varios disolventes, se obtienen líneas con diferentes pendientes, las cuales, extrapoladas a concentración cero, coinciden en el mismo punto del eje π/c . Este hecho es completamente general y, hasta ahora, no se han encontrado casos contradictorios. Una vez calculado el valor límite $[\pi/c]_{c=0}$ podemos escribir

$$[\pi/c]_{c=0} = RT/M$$

La determinación de los pesos moleculares de las distintas muestras fue realizada en un osmómetro tipo Fuess-Mead modificado (fotografía 4). Se compone, fundamentalmente, de dos bloques cilíndricos, contruidos de latón especial macizo, entre los cuales se cubre la membrana. Cada una de las caras que miran hacia la membrana está trabajada a torno y forma una serie de canales concéntricos con una interseparación de 2 mm. Los bordes superiores de las citadas caras de los bloques, perfectamente planos, sirven para sujetar la membrana entre ambos bloques, los cuales quedan alineados recíprocamente mediante dos cilindros guía de acero inoxidable y sujetos firmemente uno contra otro mediante diez pernos hexagonales situados a intervalos regulares en la periferia de los bloques. La membrana queda situada verticalmente, y las cavidades osmóticas o células se llenan desde el fondo mediante un sistema de canales a través de los bloques, eliminándose así las burbujas de aire durante el llenado. Las células tienen un diámetro interior de 10 cm., aproximadamente, y una profundidad de sólo 2 mm., por lo cual la relación superficie-volumen es grande. Cada célula una vez llenada, contiene unos 12 ml. de líquido. Supuesto que la tensión superficial del disolvente y la disolución sean iguales, y los dos capilares del mismo diámetro, no es preciso corregir el efecto de la capilaridad, ya que éste es el mismo en cada capilar.

Ambas células pueden ser llenadas y vaciadas simultáneamente con solución y disolvente, por simple manejo de las válvulas del fondo de los bloques, y las membranas pueden colocarse y quitarse sin desmantelar todo el instrumento (basta con separar los bloques).

Por otro lado, las medidas de presión osmótica pueden realizarse fácilmente y de modo continuo mediante un catétmetro de precisión convenientemente instalado delante del osmómetro. Todo el osmómetro va sumergido y fijado en un termostato de más de 60 litros de capacidad, con un fino control de temperatura ($\pm 0,005^{\circ}\text{C}$) (24). La célula de la izquierda se llena con la disolución, y la de la derecha, que se cierra con válvula una vez llena, con el disolvente.

Membranas

Para que se cumpla la condición de estricta impermeabilidad a todas las moléculas de soluto, puede ser necesario utilizar una membrana que permita pasar el disolvente con mucha lentitud. En este caso, la determinación de presión osmótica se hace muy larga -puede requerirse uno o varios días hasta el establecimiento del equilibrio- como ocurre en las medidas de polímeros de bajo peso molecular y en los polímeros no fraccionados que contienen una apreciable cantidad de producto de muy bajo peso molecular. Con aquellos polímeros de los que se ha separado previamente la fracción

de bajo peso molecular, la dificultad no es tan grande y pueden usarse membranas que son mucho más permeables al disolvente. Los principales tipos de membranas que se emplean actualmente en medidas osmóticas son: celulosa regenerada (celofán), coledión desnitrado, membrana de alcohol polivinílico, celulosa bacteriana y ultracellafilter. Entre ellas y por la simplicidad de su preparación, se ha generalizado el uso de las de celofán que, aunque lentas, son apropiadas para pesos moleculares bajos.

En este trabajo se han empleado el celofán comercial tipo 61 de la Papelera Zieunaga. Para ello, se ha acondicionado previamente, tratándolo en primer lugar con una disolución al 30% de NaOH durante un periodo de tiempo que oscila entre 12-14 horas, lavándolo con agua durante 5 horas y a continuación con mezclas alcohol-agua cada vez más ricas en alcohol, y por último con alcohol absoluto durante media hora. Después se coloca en etilenglicol pudiendo entonces manejarse la membrana sin peligro de que se seque; se coloca entre dos cristales con un peso encima para que desaparezcan las arrugas. A continuación se coloca en el osmómetro y allí se acondiciona para el disolvente.

Técnica de medida

Primeramente, las células del osmómetro fueron lavadas concienzudamente con disolvente puro, a fin de reducir a un

mínimo la constante de célula que pudiera haberse desarrollado durante los ensayos de permeabilidad. Las células fueron luego lavadas con solución y disolvente (lado izquierdo y derecho respectivamente) seis veces, y en el último llenado se utilizó disolvente fresco. Después del sexto y último llenado, las válvulas del fondo se abrieron completamente para dejar salir las burbujas de aire retenidas, y la solución y disolvente vueltos a meter con mucho cuidado en el osmómetro. El nivel de la solución en el capilar se ajustó a unos 10 cm. de altura, y la varilla-válvula del lado del disolvente fue colocada en posición de cierre. El lado de la disolución queda abierto, para servir de referencia a la lectura y se dejó 15 minutos para alcanzar equilibrio de temperatura. A medida que se desarrolla la presión osmótica, el menisco del capilar derecho empieza a bajar, tomando lecturas con el catetómetro hasta que la diferencia de alturas se mantiene constante.

Después de que se tomaron las lecturas anteriores, se realizó la segunda parte de la experiencia. El menisco del disolvente se bajó, manejando las válvulas, y se siguió con el catetómetro su ascenso progresivo.

Los valores Δh , se representan gráficamente en función del tiempo, para obtener el valor final de la cabeza osmótica. Para encontrar un punto de partida de la gráfica, hay que conocer aproximadamente el valor de la presión osmótica.

Este se obtiene tomando el valor medio de los valores finales de h . De las lecturas escogemos ahora dos valores de h , cada uno separado una cantidad igual de esta medida, por ambos lados. En cada uno de estos valores se ajusta el origen de los tiempos, en cada tabla, obteniéndose así una escala de tiempo revisado. Los valores de h se representan entonces en función de este tiempo revisado, y las curvas trazadas se hacen simétricas y su valor medio constante es el valor que se toma como la verdadera cabeza de presión para esta solución. Este es el método dinámico.

Terminada la medida de la presión, la concentración de la disolución se determina sacando a través de la válvula izquierda una pequeña porción, pesando y evaporando a sequedad en estufa a 100°C. El osmómetro se enjuaga con disolvente repetidas veces y la constante de célula se determina dinámicamente. Siguiendo este procedimiento se determinaron las presiones osmóticas para cada muestra a cuatro concentraciones diferentes.

Los valores de π/c se expresan en cm. de agua/gr. por 100 de solución y se calculan a partir de π en cm. de solución y C en gr/100 gr solución. Es conveniente expresar las concentraciones en gr/100 ml. solución para la gráfica de π/c frente a c .

El valor obtenido para $(\pi/c)_{c=0}$ se sustituye en la fórmula $\bar{M}_n = RT/(\pi/c)_{c=0}$, y de esta forma se calcula el peso molecular osmótico.

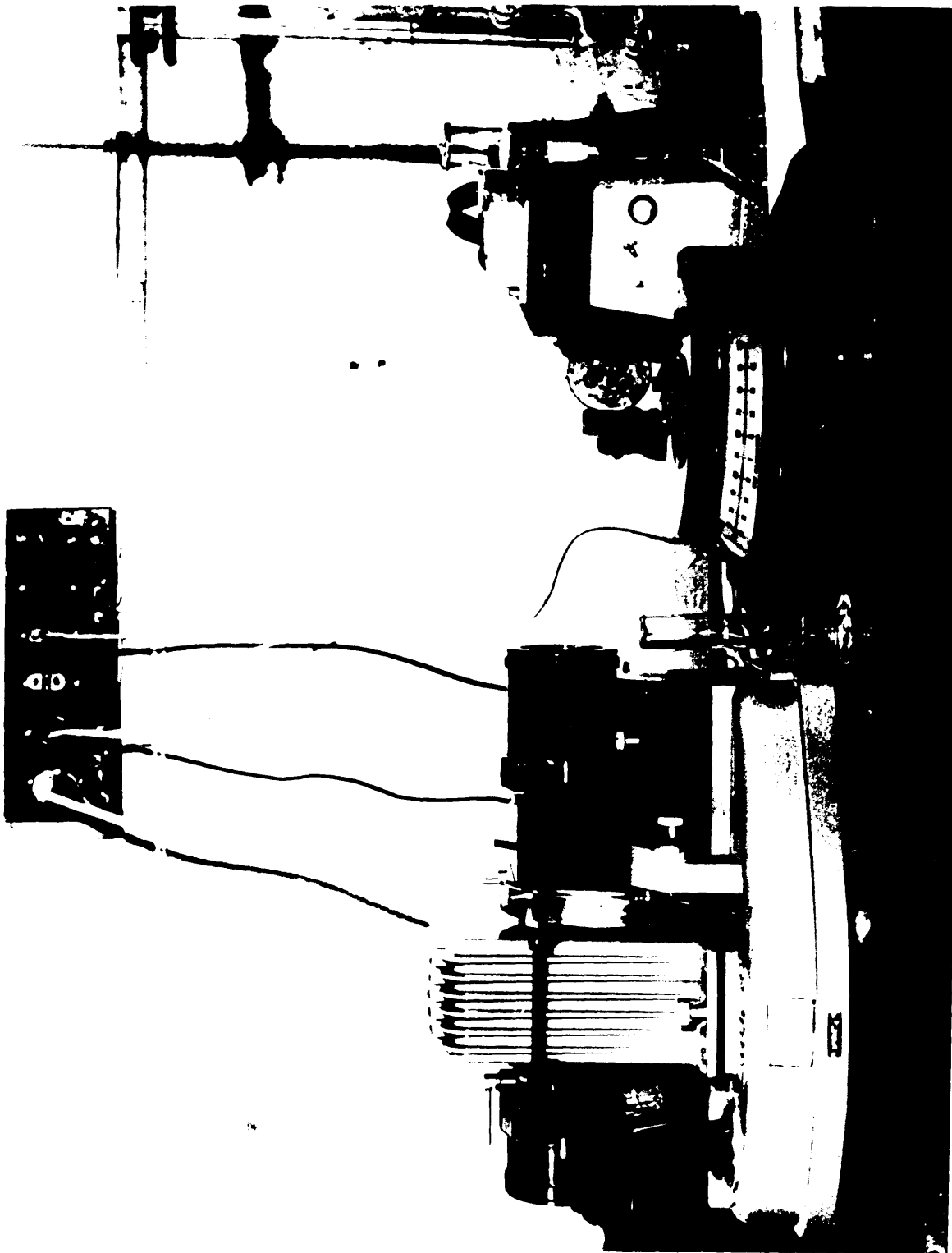
Se midieron los pesos moleculares osmóticos de los copolímeros estireno-metacrilato de metilo y estireno-4-vinilpiridina, empleando como disolvente benceno y cloroformo respectivamente. Los resultados experimentales se dan al tratar de la caracterización de cada copolímero.

3. Análisis turbidimétrico

La técnica de valoración turbidimétrica es aplicable al estudio de mezclas de polímeros, aunque tiene la desventaja de que no se pueden aislar grandes cantidades de polímeros y es, por tanto, más un método analítico que preparativo, permitiendo hacer un estudio cualitativo de la mezcla polimérica y determinar el intervalo de precipitación de cada polímero para un sistema disolvente-precipitante determinado.

El análisis turbidimétrico implica la medida cuantitativa de la cantidad de turbidez que aparece al ir agregando porciones determinadas de precipitante a una disolución muy diluida de polímero (25) (26). Las disoluciones de polímero utilizadas en la valoración turbidimétrica han de ser muy diluidas a fin de evitar que las macromoléculas precipitadas se aglomeren.

El aspecto de la curva obtenida representando el % de turbidez que aparece frente a la relación de volumen de precipitante al volumen total, depende de las solubilidades de



los polímeros que forman la mezcla. El % de turbidez de cada mezcla disolución-precipitante queda definido por la relación que hay entre la cantidad de luz absorbida por esa mezcla y la luz absorbida cuando todo el polímero se ha precipitado.

Morey y Tamblin (27) y Harris y Miller, han demostrado que la curva de valoración para una mezcla de dos fracciones de un polímero, con diferente peso molecular, posee una inflexión bien marcada, mientras que no aparece cuando se valora una sola fracción. Análogamente, la presencia de especies poliméricas con estructura química diferente a una mezcla de polímeros, queda reflejada en la forma de la curva de valoración turbidimétrica, de tal forma, que por el número de inflexiones que aparecen en la curva puede determinarse el número de especies poliméricas que forma la mezcla.

Hemos utilizado esta técnica para estudiar el grado de pureza de los diferentes tipos de copolímeros aislados.

El aparato utilizado ha sido un absorciómetro fotoeléctrico Spekker Hilger (fotografía 5), el cual mide la luz transmitida por disoluciones muy diluidas de polímeros, a cada una de las cuales se ha añadido una proporción determinada de precipitante. Este, en cada adición, se ha añadido lentamente y acompañado de agitación para obtener una distribución homogénea de ambos líquidos, disolvente y precipitante. En las medidas realizadas hemos utilizado un

filtro rojo el cual deja pasar solamente radiaciones luminosas de 6200-7200 Å. La disolución del polímero y el precipitante se filtraron, antes de ser colocados en la célula de medida, a través de una placa filtrante de porosidad nº 3. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

4. Espectrografía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrógrafo Perkin-Elmer modelo 137 E, utilizando películas muy delgadas de polímeros de espesor no determinado.

Estas películas se obtuvieron colocando una pequeña capa de una disolución de polímero al 0,5% sobre mercurio y evaporando el disolvente hasta sequedad con una lámpara de infrarrojo. De cada copolímero sintetizado se realizó el correspondiente espectro de infrarrojo. De esta manera, es posible demostrar la existencia del copolímero, una vez realizada la separación de los homopolímeros y supuesto que la curva de valoración turbidimétrica presenta un solo punto de inflexión.

Asimismo, los espectros de infrarrojo nos han permitido determinar el origen del color anaranjado y la insolubilización que presentan los polímeros que contiene acrilonitrilo, como más adelante será indicado.

5. Ultracentrifugación

La ultracentrífuga es un instrumento diseñado originalmente por Svedberg para investigar las disoluciones de macromoléculas, capaces de originar campos centrífugos miles de veces más intensos que el campo gravitatorio terrestre. Las macromoléculas contenidas en una disolución diluida, sometidas a la acción de estos intensísimos campos centrífugos, se desplazan hacia el fondo de la célula, ó, como se dice usualmente, sedimentan a diferentes velocidades, según sea su masa y otros factores que analizaremos en lo que sigue (28).

Para tiempos muy largos de experimentación, es posible alcanzar un "equilibrio de sedimentación", en el cual la distribución de macromoléculas en el espacio permanece invariable con el tiempo. Antes de llegar a este equilibrio se puede estudiar la "velocidad de sedimentación", también relacionada con el peso molecular de las macromoléculas, como más adelante indicamos.

Consideraremos, en lo que sigue, la sedimentación de las macromoléculas sometidas a elevadas velocidades de centrifugación y nos referiremos al proceso antes de alcanzarse el estado de equilibrio final. La fuerza centrífuga que actúa sobre una partícula de masa m , situada a una distancia r , desde el eje de rotación, viene dada por la ecuación siguiente

$$F_c = \omega^2 r (1 - \bar{v} d_0) m$$

siendo d_0 la densidad del disolvente, \bar{v} el volumen específico parcial de la partícula.

La ecuación anterior es válida para una disolución a dilución infinita. En el caso de concentraciones finitas, utilizaríamos d , densidad de la disolución, en vez de d_0 .

En el estado estacionario, la fuerza centrífuga F_c es equilibrada por la fuerza friccional. Es decir, llamando \underline{s} a la densidad de la disolución, puede escribirse:

$$m (1 - \bar{v}d) \omega^2 r = f \frac{dr}{dt}$$

luego:

$$s = \frac{dr/dt}{\omega^2 r} = \frac{m (1 - \bar{v}d)}{f}$$

Esta es la ecuación de Svedberg que define el coeficiente de sedimentación por campo centrífugo unitario, y se obtiene experimentalmente midiendo la velocidad de desplazamiento de la interfaz (boundary) en la célula de ultracentrífuga, durante la sedimentación, a una velocidad angular ω constante.

Puesto que el coeficiente de fricción es raramente conocido, se utiliza su relación con la constante de difusión. De esta forma, la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{s^0}{D^0} = \frac{M (1 - \bar{v}d_0)}{RT}$$

siendo M el peso molecular, s^0 y D^0 los coeficientes de

sedimentación y difusión, respectivamente, a dilución infinita; d_0 es la densidad del disolvente. Esta ecuación sirve para determinar el peso molecular.

El coeficiente de sedimentación viene dado en segundos. La cantidad 1×10^{-13} segundos se toma como unidad (1 Svedberg). Es importante tener en cuenta que el coeficiente de sedimentación varía con la concentración, ya que depende del coeficiente de fricción f , y éste depende de la concentración a su vez. Para obtener el coeficiente s^0 se representa $1/s$ frente a c y se extrapola a $c = 0$ (29).

La dependencia del coeficiente de difusión D de la concentración es más complicada que la de s , ya que a la dependencia del coeficiente de fricción, se unen los factores termodinámicos no ideales, encerrados en la "actividad" de la solución (29) (30).

Si se utiliza un disolvente pobre, la relación de coeficientes s/D debe ser casi independiente de la concentración en el intervalo de las concentraciones diluidas.

Los métodos experimentales utilizados en el estudio de los procesos de difusión y ultracentrifugación requieren la determinación de concentraciones de las macromoléculas en relación con la posición que la interfaz tiene, en un tiempo dado, a lo largo de una dirección x . Es necesario conocer c , o el gradiente de concentración dc/dx , en función de la distancia x .

Para realizar estas medidas, se utilizan diversos métodos ópticos. Para la medida de gradientes de concentración, la técnica más frecuente consiste en medir el gradiente de índice de refracción, que, como se puede demostrar, es directamente proporcional al gradiente de concentración y viene, a su vez determinado por la desviación θ que sufre el rayo de luz emergente de la célula de difusión o sedimentación.

El método óptico "Schlieren" (31) se basa en esta desviación del rayo luminoso al atravesar la interfaz y permite obtener sobre una placa fotográfica curvas que relacionan el gradiente de índice de refracción con la distancia.

La determinación directa de la concentración en función de la distancia se realiza por un método interferométrico (31), que relaciona el índice de refracción con la distancia, o bien por el método de absorción de luz, a una longitud de onda apropiada, que suministra una curva de concentración - distancia, supuesto que la absorbancia del soluto sea independiente de la concentración (32).

III. METODOS DE SINTESIS Y AISLAMIENTO DE LOS COPOLIMEROS

- 1. Copolímero estireno-acrilonitrilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 2. Copolímero metacrilato de metilo-acrilonitrilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 3. Terpolímero estireno-metacrilato de metilo-acrilonitrilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 4. Copolímero estireno-metacrilato de metilo**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**
- 5. Copolímero estireno-4-vinilpiridina**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación de homo- y copolímeros**
 - c. Caracterización**

III. METODOS DE SINTESIS Y AISLAMIENTO DE LOS COPOLIMEROS

1. Copolímero estireno-acrilonitrilo

a) Polimerización

De este tipo de copolímeros se prepararon cuatro muestras, si bien sólo se caracterización tres de ellas, debido a que en una la defectuosa purificación del acrilonitrilo dió lugar a que las impurezas de éste destruyesen los centros activos propagadores de la polimerización, siendo, por tanto, muy bajo el porcentaje de acrilonitrilo incorporado a este copolímero.

Las muestras cuya caracterización se indica más adelante se designan como R-1, R-2 y R-4.

La técnica experimental utilizada para su preparación fue la siguiente:

Las buretas que contenían el catalizador, monómeros, disolvente y agente terminado de la polimerización (metanol desgasificado), se adaptan a través de unos conos esmerilados al matraz de reacción, tal como se describe en la figura 4.

El matraz de polimerización se une, mediante un cono esmerilado, a la línea de vacío y se evacua durante un tiempo de 2-3 horas a la vez que se flamea en la forma ya indicada.

Se aísla el aparato de polimerización de la línea de vacío por cierre de la llave A, y se separa de aquélla,

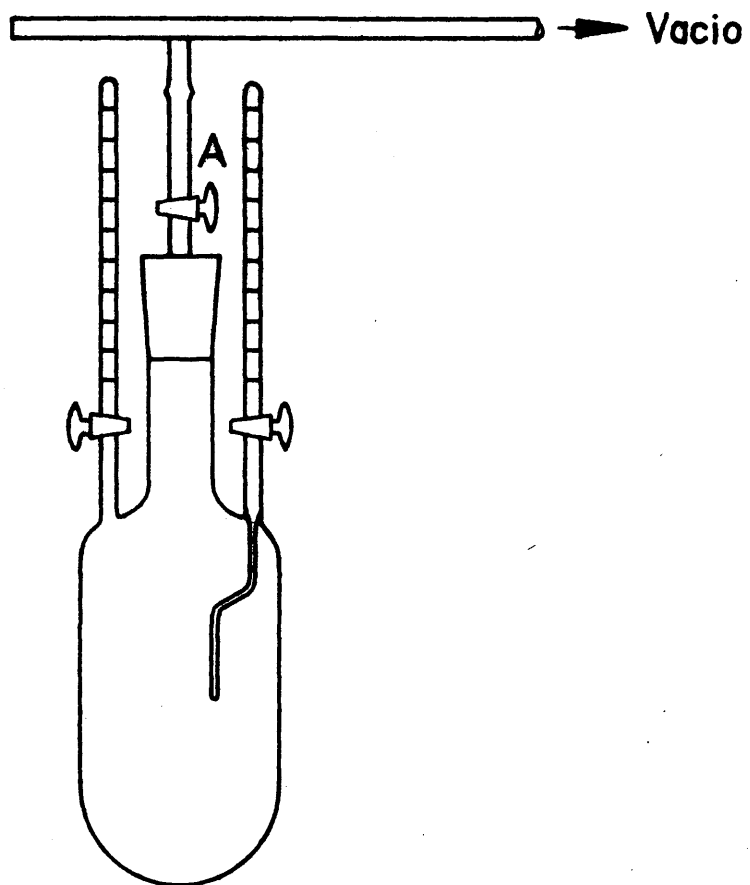


Fig.4 Aparato de polimerización

introduciéndolo en un Dewar que contiene una mezcla frigorífica de acetona-nieve carbónica, a la temperatura que en cada experiencia se indica.

El orden de adición de los distintos reactivos es el siguiente.

En primer lugar se introdujo en el aparato de polimerización el disolvente, sobre él se adiciona el catalizador en dos fases. En la primera, gota a gota, al objeto de destruir las impurezas que pueda contener el disolvente hasta una persistencia del color verde del catalizador, tomándose entonces la lectura de la bureta y, en una segunda fase, se adiciona la cantidad de catalizador que en cada experiencia se indica.

Sobre el catalizador se añade el estireno lentamente, observándose una rápida formación del color rojo característico de los iones estirilos, y gran aumento de la viscosidad. Transcurrida media hora, se adiciona el acrilonitrilo, gotando lentamente, el color cambia de rojo a anaranjado y se forma un gel, debido a la insolubilidad del poliacrilonitrilo en tetrahidrofurano. Posteriormente la reacción se termina por apertura de la llave que contiene el metanol desgasificado.

La destrucción de los carbaniones, terminación de la polimerización, podría realizarse por simple apertura del aparato de polimerización al aire, pero no se hace de este

modo debido a que el oxígeno del aire al combinarse con los carbamiones, multiplicaría el peso molecular por unión de las cadenas a través de puentes de oxígeno (5).

En la Tabla I se dan los resultados experimentales de las polimerizaciones realizadas, con indicación de los moles de catalizador usados, relación molar estireno/ $\frac{1}{2}$ catalizador, relación molar acrilonitrilo/ $\frac{1}{2}$ catalizador, mililitros de disolvente añadidos y temperatura a la que se realizó cada experiencia.

T A B L A I

Polimerización de estireno-acrilonitrilo

Experiencia	Cat. mol x 10 ³	ES $\frac{1}{2}$ Cat mol	THF ml.	AN mol x 10 ²	AN/Cat mol	Temp. °C
R-1	1,30	61,5	11,5	6,85	52,8	6
R-2	0,78	69,2	15,5	3,32	42,5	-25
R-4	1,20	49,3	20,2	7,88	65,6	-25

Cat = catalizador; ES = estireno; THF = tetrahidrofurano;
AN = acrilonitrilo.

b) Separación de homo- y copolímeros

La mezcla de reacción, con homopolímeros y copolímeros presentes, se diluyó con cloroformo y se extrajo con este disolvente durante 24 horas, quedando un gran residuo insoluble en cloroformo.

La disolución cloroformica se precipitó en metanol, obteniéndose un precipitado con una ligera coloración amarillenta (homopoliestireno). Una posterior purificación de la contaminación de copolímero soluble, consistió en disolver el poliestireno en benceno, centrifugar la disolución para eliminar residuos coloidales y precipitar por último con metanol.

El residuo insoluble en cloroformo, se disolvió con N-N'-dimetilformamida, con lo que se obtiene una disolución intensamente coloreada de rojo.

Esta disolución tratada con metanol ($\Delta V/V = 0,63$) dió lugar a un precipitado con fuerte coloración amarillo-rojiza, de difícil filtración. Centrifugado el precipitado, se lavó con metanol y se secó en vacío a 60°C durante doce horas.

Se realizó una posterior extracción en Soxhlet durante 24 horas, para separar las trazas de poliestireno residuales. En el resto de la disolución en dimetilformamida se ensayó la precipitación con agua destilada ($\Delta V/V = 1,0$), no apareciendo precipitado.

En todos los ensayos realizados no se aisló homopoliacrilonitrilo.

c) Caracterización

Todas las muestras de polímeros aislados se caracterizaron por microanálisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Para la determinación del nitrógeno se utilizó el micrométodo de Dumas, el carbono e hidrógeno por combustión (método de Pregl).

A partir de los datos de microanálisis se determinó la composición de los copolímeros. El porcentaje de conversión de los monómeros en polímero se calculó a partir de los pesos de las diferentes especies aisladas, supuesto que la conversión de estireno en todos los casos fue del 100%. Tal suposición es lógica puesto que el color rojo de los iones estírilos se mantiene desde la adición de las primeras gotas de estireno hasta que se añade el acrilonitrilo, asimismo el tiempo de polimerización del estireno es muy largo si se tiene en cuenta que la velocidad de propagación es muy grande, $k_{AA} = 550$ (l./m.o.), (33) (34) (35).

Los resultados están indicados en la Tabla II.

T A B L A I I

Análisis y composición de los copolímeros estireno-acrilonitrilo

<u>Expe- rien- cia</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% H</u>	<u>PS % sobre el ES total</u>	<u>AN en el copolí- mero, % sobre total</u>	<u>Composi- ción % ES</u>	<u>Copoli- mero % AN</u>
R-1	79,30	13,60	6,00	47,4	25,0	48,5	51,5
R-2	82,30	11,88	5,60	64,0	34,5	55,0	45,0
R-3	79,20	14,00	6,20	61,0	29,5	46,6	53,4

PS = poliestireno; ES = estireno; AN = acrilonitrilo.

Se realizaron los espectros infrarrojos de los copolíme-
ros de bloque, que son todos idénticos, a partir de películas
preparadas en la forma ya indicada. En la figura (5) se da
el espectro del copolímero obtenido en la experiencia R-1.

Como puede observarse presenta, entre otras, las siguien-
tes bandas típicas de absorción. Una a 2.260 cm^{-1} que corres-
ponde a las vibraciones de tensión de los grupos $-\text{CN}$, así
como las dos bandas características de flexión del CN fuera
del plano del poliestireno, una a 770 cm^{-1} y otra a 700 cm^{-1} .

Asimismo, el espectro de este copolímero presenta una
banda que no está presente en los productos de partida, se
encuentra a 1675 cm^{-1} . Parece corresponder a vibraciones de
tensión de enlaces conjugados $(-\text{C}=\text{N})_x$ - (36) (37).

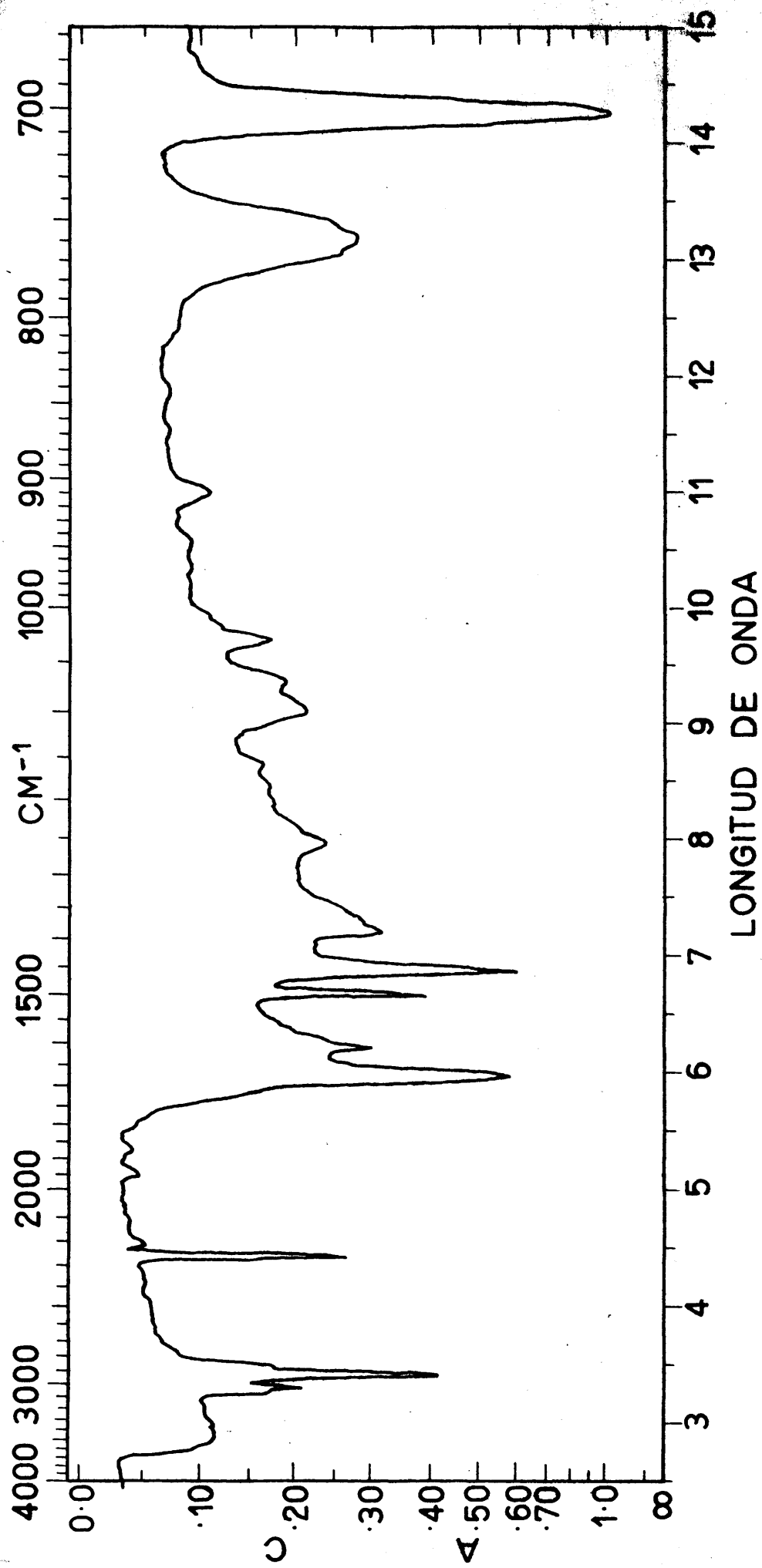
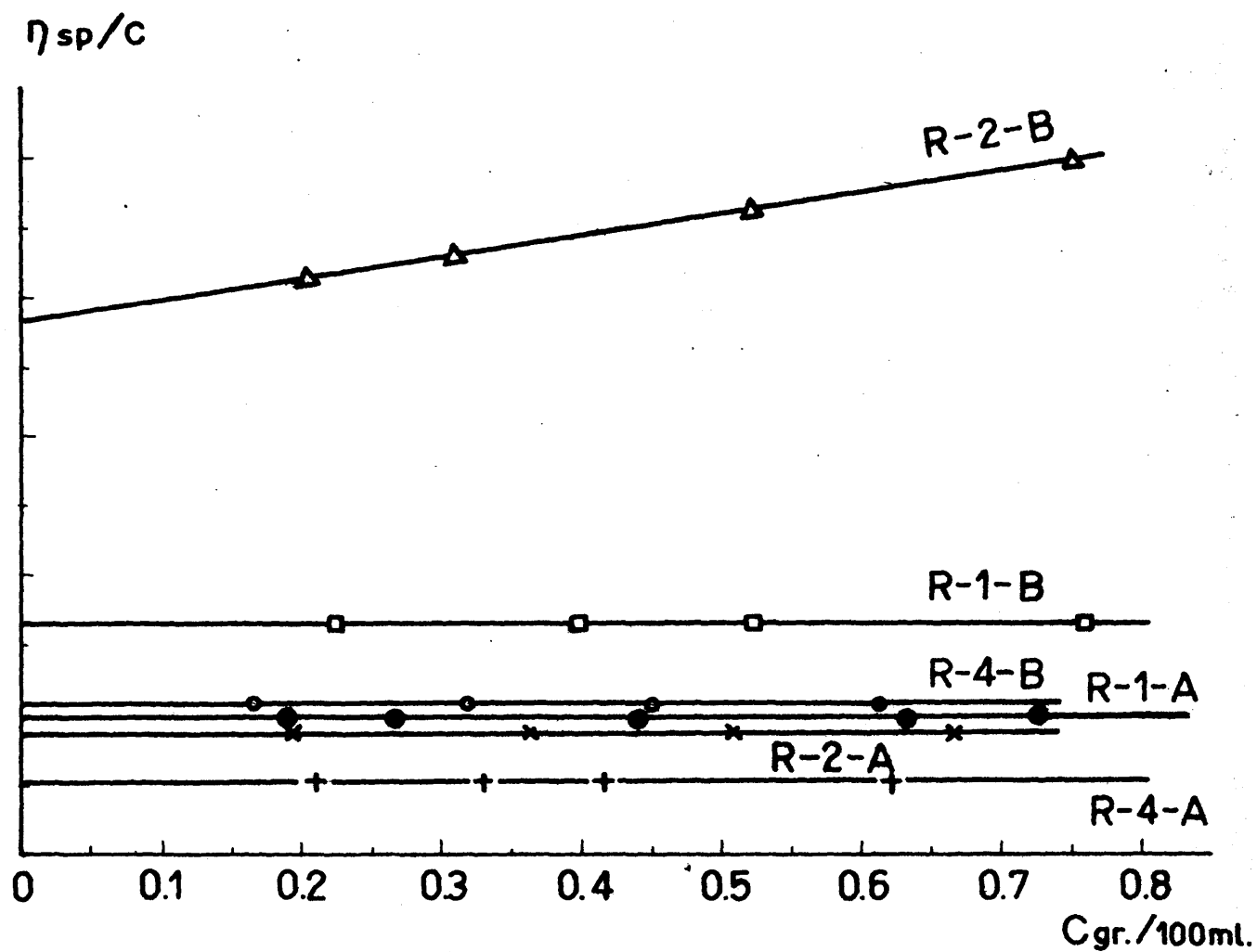


Fig.5 Espectro infrarrojo del copolímero estireno - acrilonitrilo



. 6 Viscosimetrías de los copolímeros estireno-acrilonitrilo

En los espectros de homopoliestireno no se detecta la presencia de grupos nitrilo.

Todos estos resultados se discutirán más adelante.

Se determinaron las viscosidades intrínsecas de los copolímeros de bloque y de los correspondientes homopoliestirenos, empleando como disolvente dimetilformamida y a una temperatura de 25°C.

En la figura (6) Tabla III se dan los valores de las viscosidades y como puede observarse se trata de polímeros de tamaño molecular pequeño, pues además de tener unos valores pequeños de las viscosidades intrínsecas, la representación gráfica de la viscosidad reducida frente a la concentración da una línea recta paralela al eje de abscisas. que, como es sabido, indica que las moléculas de polímero tienen una configuración esférica (28), lo cual se debe a un peso molecular muy bajo o una pequeña solvatación de la molécula. Puesto que la dimetilformamida es un buen disolvente de ambos componentes del copolímero, la razón válida es que el peso molecular es bajo.

T A B L A I I I

Viscosidades de homopolímeros y copolímeros

Experiencia	Poliestireno (A)	Copolímero de bloque (B) $\Delta\eta$	
	100 ml.gr ⁻¹	100 ml.gr ⁻¹	
R - 1	0,190	0,325	0,135
R - 2	0,162	0,765	0,603
R - 4	0,115	0,200	0,085

Se realizó el análisis turbidimétrico de los copolímeros de bloque, una vez que han sido separados de los correspondientes homopolímeros, al objeto de comprobar la pureza de los productos aislados. En la curva de valoración turbidimétrica puede apreciarse un solo punto de inflexión, que corresponde a un único componente en la disolución analizada. En la figura (7) Tabla IV se da el análisis turbidimétrico del copolímero estireno-acrilonitrilo (R-1B).

T A B L A IV

Análisis turbidimétrico del copolímero estireno-acrilonitrilo
(R-1B)

Sistema disolvente/precipitante : dimetilformamida/agua

Concentración 0,007 gr/100 ml.

Filtro rojo

$\Delta V/V$	Transmisión	$100 - I_a$	Turbidez %	$\frac{(100 - I_a)}{(100 - I_a)_{\max.}}$
0,0333	93,8	6,2	9,2	
0,0466	77,8	22,2	33,0	
0,0616	64,0	36,0	53,5	
0,0746	57,4	42,6	63,3	
0,0866	55,8	44,2	65,7	
0,0966	53,5	46,5	69,1	
0,1133	51,0	49,0	72,9	
0,1266	48,4	51,6	76,7	
0,1400	45,8	54,2	80,6	
0,1666	39,4	60,6	90,1	
0,1933	33,5	67,5	100	
0,2200	33,2	67,2	100	
0,2466	33,0	67,0	100	
0,2733	32,8	67,2	100	
0,3000	32,8	67,2	100	
0,3666	32,8	67,2	100	

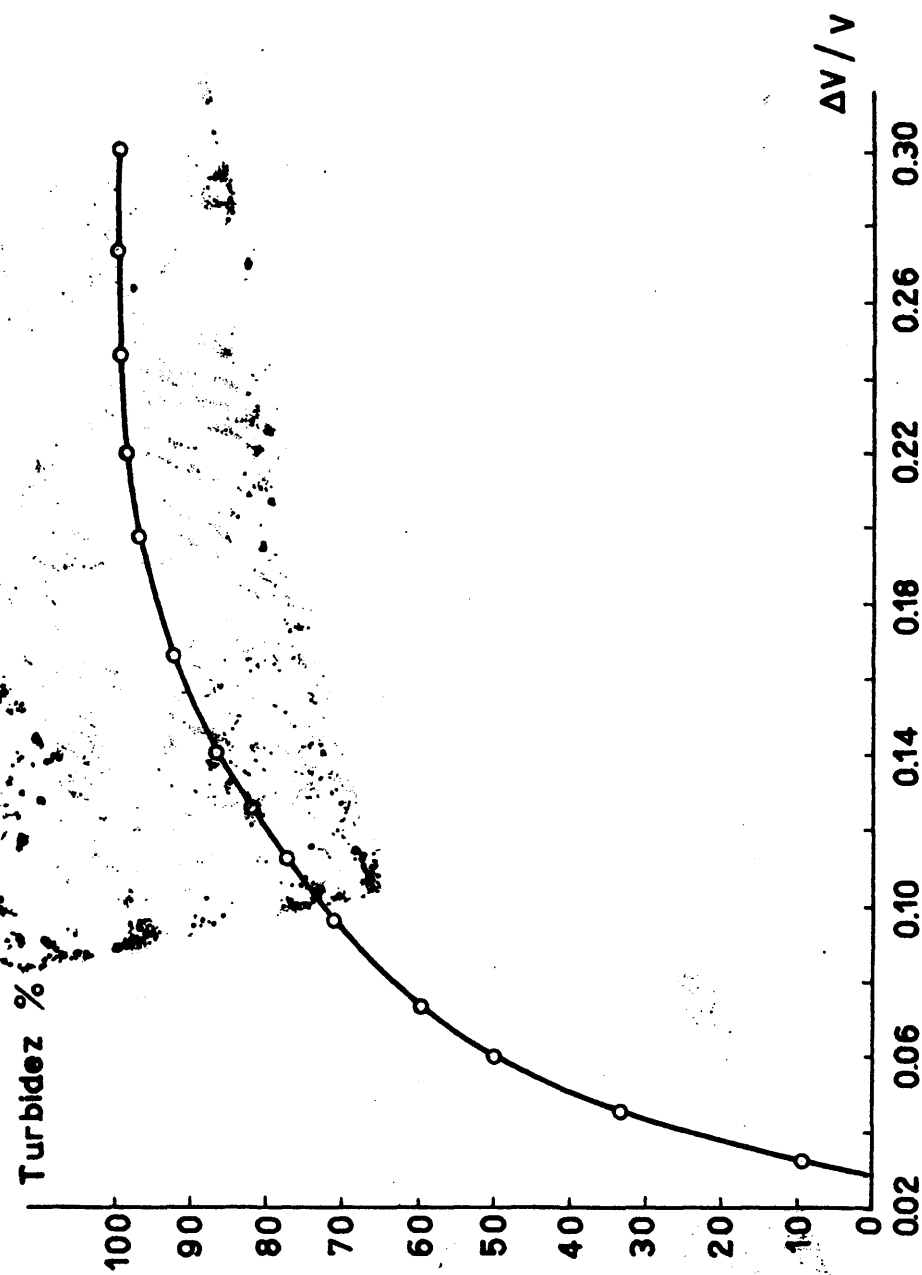


Fig. 7 Copolímero estireno - acrilonitrilo ; dimetilformamida / agua

2. Copolímero metacrilato de metilo-acrilonitrilo

a) Polimerización

De este tipo de copolímeros se prepararon dos muestras que, en adelante, designaremos como R-9 y R-20, añadiendo la letra A según se trata del homopolímero o la B del copolímero de bloque.

La técnica experimental utilizada para su preparación fue la siguiente:

Las buretas que contenían el catalizador, monómero, disolvente y agente terminador de la polimerización (metanol desgasificado), se adaptan por medio de unos conos esmerilados al matraz de reacción, tal como se describe en la figura (4).

Se une el aparato de polimerización a la línea de vacío mediante un cono esmerilado y se evacua durante un tiempo de 2-3 horas, a la vez que se flamea en la forma ya indicada.

Se aísla el aparato de polimerización de la línea de vacío por cierre de la llave A, y se separa de aquella, introduciéndose en un Dewar que contiene una mezcla frigorífica de acetona-nieve carbónica, a la temperatura que en cada experiencia se indica.

El orden de adición de los distintos reactivos es el siguiente:

En primer lugar, se adiciona el disolvente y sobre él se añade el catalizador en dos fases. En la primera, gota a gota, al objeto de destruir las impurezas que pueda contener el disolvente, hasta una persistencia del color verde del naftaleno-sodio, tomándose entonces la lectura de la bureta; se adiciona, en una segunda fase, la cantidad de catalizador que en cada experiencia se indica. Sobre el catalizador se añade el metacrilato de metilo, observándose una rápida aparición de un color amarillo intenso con gran aumento de la viscosidad hasta formar casi una masa totalmente gelificada. Después de unos 15 minutos se adicionó lentamente acrilonitrilo purísimo, lo que dió lugar a una desaparición de la coloración amarillenta, que pasó a anaranjada, e un gran aumento de la viscosidad y a una insolubilización casi total de los productos de polimerización.

Estas circunstancias crearon graves problemas de agitación y las reacciones fueron notablemente heterogéneas.

En la Tabla V se dan los resultados experimentales de las dos polimerizaciones realizadas con indicación de los moles de catalizador usados, relación molar estireno/ $\frac{1}{2}$ catalizador, relación molar acrilonitrilo/ $\frac{1}{2}$ catalizador, mililitros de disolvente añadidos y temperatura a la que se realizó cada experiencia.

T A B L A V

Polimerización metacrilato de metilo-acrilonitrilo

Expe- riencia	Cat.mo- lesx10³	THF (ml)	MM molx10²	AN molx10²	MM/$\frac{1}{2}$Cat mol	AN/Cat	Temp. °C
R-19	2,54	14,2	3,93	7,15	30,9	28,1	-78
R-20	1,58	18,7	2,81	9,28	35,6	58,7	-78

MM = metacrilato de metilo; THF = tetrahidrofurano; Cat = catalizador; AN = acrilonitrilo.

b) Separación de homo- y copolímeros

La mezcla de reacción con homopolímeros y copolímeros presentes, se diluyó en benceno y se extrajo en Soxhlet, con este disolvente, durante 12 horas. La disolución bencénica se filtró sobre placa de vidrio, quedando un residuo sólido de color rojizo. Este sólido se disolvió en dimetilformamida, con lo que se obtiene una disolución coloreada de rojo.

De la disolución bencénica se precipitó el polimetacrilato de metilo con metanol y de la disolución en dimetilformamida se obtuvo un precipitado por adición de agua destilada. De este polímero se realizó una posterior purificación por extracción con acetato de etilo y acetona hirviente, ambos disolventes del polimetacrilato, quedando un residuo soluble en dimetilformamida que se precipitó con agua destilada.

Los polímeros aislados se secaron primero a la estufa a 80°C y luego a vacío a 60°C.

De esta forma se separaron el polimetacrilato de metilo y el copolímero de bloque metacrilato de metilo-acrilonitrilo.

No se aisló homopoliacrilonitrilo.

c) Caracterización

Todas las muestras de polímeros aislados se caracterizaron por microanálisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en la forma que anteriormente se ha dicho.

A partir de los datos de nitrógeno se calculó la composición de los copolímeros. El porcentaje de conversión de los monómeros en polímero se obtuvo a partir de los pesos de las diferentes especies aisladas, supuesto que la conversión del metacrilato de metilo fue del 100%, lo cual es lógico si se considera que las razones dadas anteriormente para el estireno son válidas para el metacrilato de metilo a la temperatura que se realizaron las polimerizaciones (38) (39) (40).

Los resultados se indican en la Tabla VI.

T A B L A VI

Análisis y composición de los copolímeros metacrilato-
acrilonitrilo

Experiencia	R - 19	R - 20
% C	64,10	64,33
% H	6,60	6,30
% N	14,28	14,38
Rendimiento total en polímero . .	62,9	79,3
Polimetacrilato, % sobre el total de monómero	61,0	12,2
Copolímero, % sobre el total de monómero	31,7	74,9
Composición del copolímero		
% Metacrilato	45,9	46,8
% Acrilonitrilo	54,1	53,2

Se realizaron los espectros de infrarrojo de los copolímeros de bloque, que son todos idénticos, a partir de películas preparadas en la forma anteriormente descrita.

En la figura (8) se da el espectro obtenido en la experiencia R-20. Como puede observarse, presenta las bandas típicas de absorción del grupo nitrilo y del carbonilo, a 2260 cm^{-1} y 1740 cm^{-1} respectivamente. Asimismo aparece una banda a 1675 cm^{-1} que, como en el caso del copolímero estireno-acrilonitrilo, debe corresponder a vibraciones de tensión de enlaces conjugados $-(\text{C}=\text{N})_x-$.

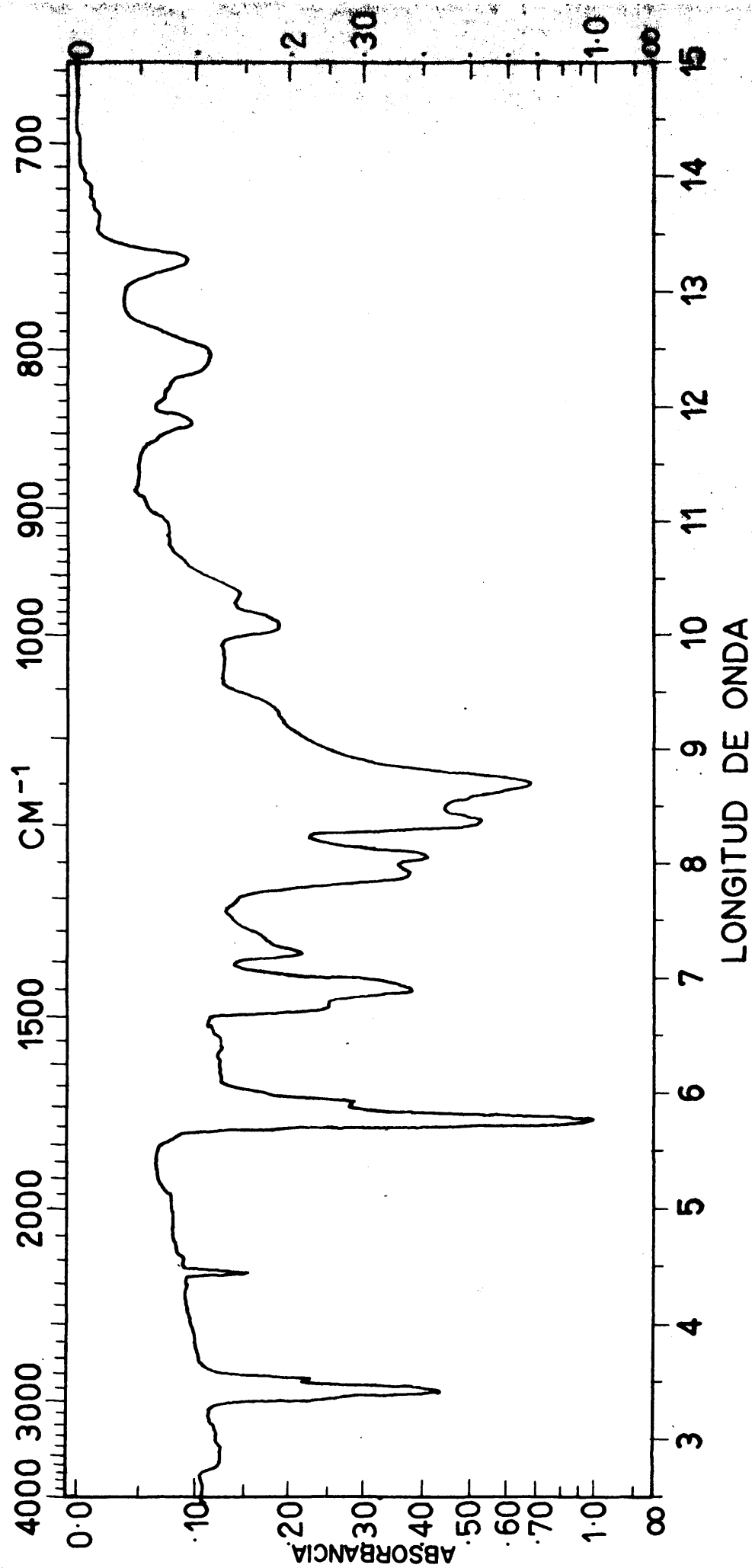


Fig. 8 Espectro infrarrojo del copolímero polimetacrilato de metilo-acrilonitrilo

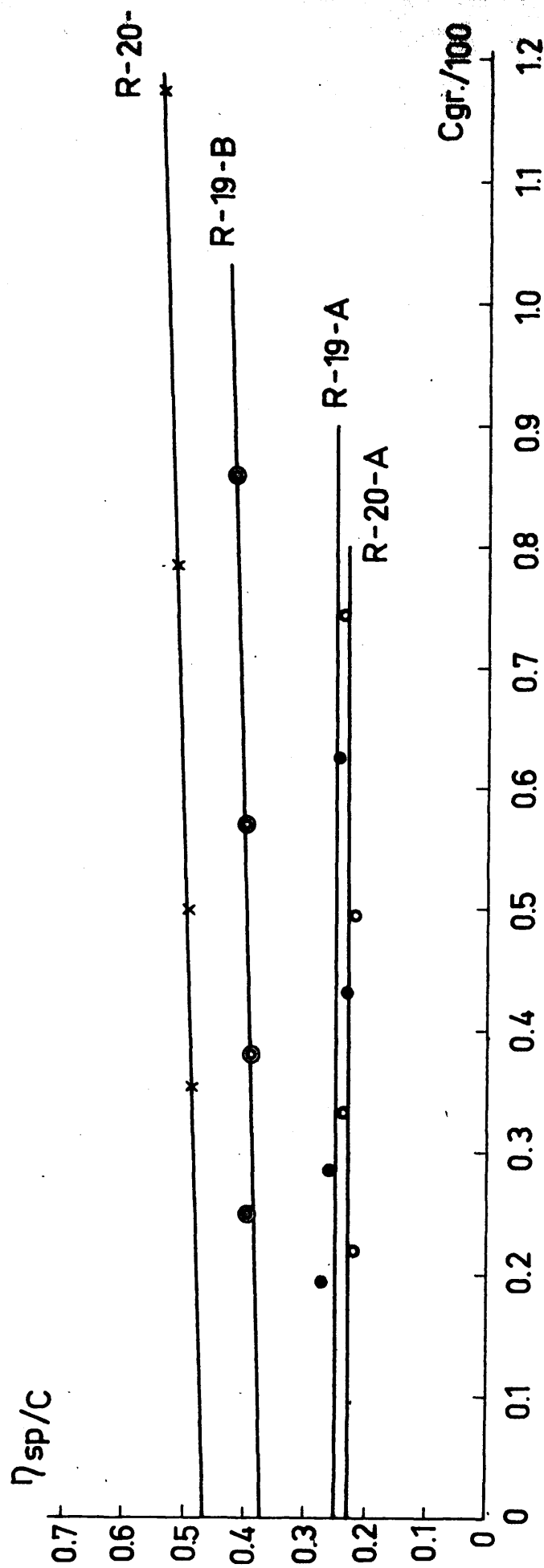


Fig. 9 Viscosimetrías de los copolímeros metacrilato de metilo-acrilonitrilo

Estos grupos conjugados son los responsables del intenso color rojizo que conservan estos copolímeros, una vez precipitados y secos.

En los espectros de los homopolimetacrilatos se observa una banda muy débil de absorción correspondiente a los grupos nitrilos, que no puede atribuirse a contaminación del polímero, por la cuidadosa separación realizada, sino a la existencia de pequeños bloques de acrilonitrilo que no continuaron la propagación. Si es así, los grupos $-(C\equiv N)-$ no se formarán por razones que más adelante se indican y, por tanto, no aparecerá ninguna banda a 1675 cm^{-1} cosa que, en efecto, sucede.

Todos estos resultados serán discutidos más adelante. Se determinaron las viscosidades intrínsecas, según el método ya indicado, de los copolímeros y homopolímeros correspondientes, empleándose como disolvente dimetilformamida y a una temperatura de 25°C . Los resultados se indican en la figura (9) y Tabla VII, y como puede observarse, se trata de polímeros de peso molecular muy bajo, como se deduce de los pequeños valores de sus viscosidades intrínsecas.

T A B L A VII

Viscosidades de homopolímeros y copolímeros

Experiencia	R - 19	R - 20
Viscosidad intrínseca del polí- tacrilato (100 ml.gr ⁻¹)	0,25	0,23
Viscosidad intrínseca del copolí- mero de bloque	0,37	0,46
Incremento de viscosidad intrín- seca (100 ml.gr ⁻¹)	0,12	0,23

3. Terpolímero estireno-metacrilato de metilo-acrilonitrilo

a) Polimerización

De este terpolímero se preparó una sola muestra, que se designa como R-18. La técnica experimental utilizada fue la siguiente.

Las buretas que contenían el catalizador, monómeros, disolvente y metanol desgasificado se adaptaron mediante conos esmerilados al matraz de polimerización, tal como se describe en la figura (4).

Como en casos anteriores, el aparato de polimerización se une por medio de un cono esmerilado a la línea de vacío y se evacua durante un tiempo de 2-3 horas a la vez que se flama en la forma ya indicada.

Se aísla el aparato de polimerización de la línea de vacío por cierre de la llave A, y se separa de aquélla.

Introduciéndose en un Dewar que contiene una mezcla frigorífica de acetona-nieve carbónica a la temperatura que en cada experiencia se indica.

El orden de adición de los distintos reactivos fue el siguiente. En primer lugar, se introdujeron 14 ml. de tetrahidrofurano, y sobre éste 7,2 ml. de catalizador, con la misma técnica ya descrita en polimerizaciones anteriores.

Sobre el catalizador se añadió lentamente 2,5 ml. de estireno, formándose instantáneamente los iones estirilo de color rojo; transcurrida media hora, se adicionaron 4,8 ml. de metacrilato de metilo, con lo que la masa de reacción tomó un color amarillo intenso, y apreciándose un gran aumento de viscosidad. Después de media hora, se añadieron 4,5 mililitros de acrilonitrilo, con lo que la masa de reacción gelificó totalmente. La polimerización, en todas sus etapas, se llevó a cabo a -78°C y las condiciones experimentales se esquematizan en la Tabla VIII.

T A B L A VIII

Polimerización del terpolímero

Experiencia	R - 18
Catalizador (moles)	$2,61 \times 10^3$
Estireno (moles)	$2,18 \times 10^{-2}$
Estireno (moles)/ $\frac{1}{2}$ Catalizador (moles) .	16,7
Metacrilato (moles)/Catalizador	17,2
Acrilonitrilo (moles)/Catalizador	26,2

b) Separación de homo- y copolímeros

La mezcla de reacción se trató con acetona y se filtró, separándose así en dos partes; una R-18-1 soluble en acetona y otra, R-18-2, insoluble en este disolvente.

La disolución se trató con metanol, obteniéndose un precipitado constituido por poliestireno y polimetacrilato. El resto, insoluble en acetona a temperatura ambiente, se disolvió en dimetilformamida y se precipitó con metanol.

A este precipitado, y para una separación más concienzuda del terpolímero, se hicieron dos extracciones Soxhlet con benceno y acetona hirvientes, y el extracto se precipitó con éter de petróleo, R-18-2-1. De estas extracciones quedó un residuo sólido, R-18-2-2, que fue caracterizado como terpolímero (41). La fracción R-18-2-1 se extrajo con acrilonitrilo en caliente, la parte soluble en este disolvente R-18-2-1A se caracterizó como polimetacrilato de metilo, y la parte insoluble, como copolímero de bloque estireno-metacrilato de metilo, R-18-2-1b.

El rendimiento en terpolímero es bajo, 16%, siendo del 33,5% para el copolímero estireno-metacrilato de metilo. Esto representa que sólo una fracción muy pequeña del copolímero estireno-metacrilato continúa la polimerización, aunque la conversión del acrilonitrilo es alta, dando por tante, un terpolímero con un alto contenido de este último monómero.

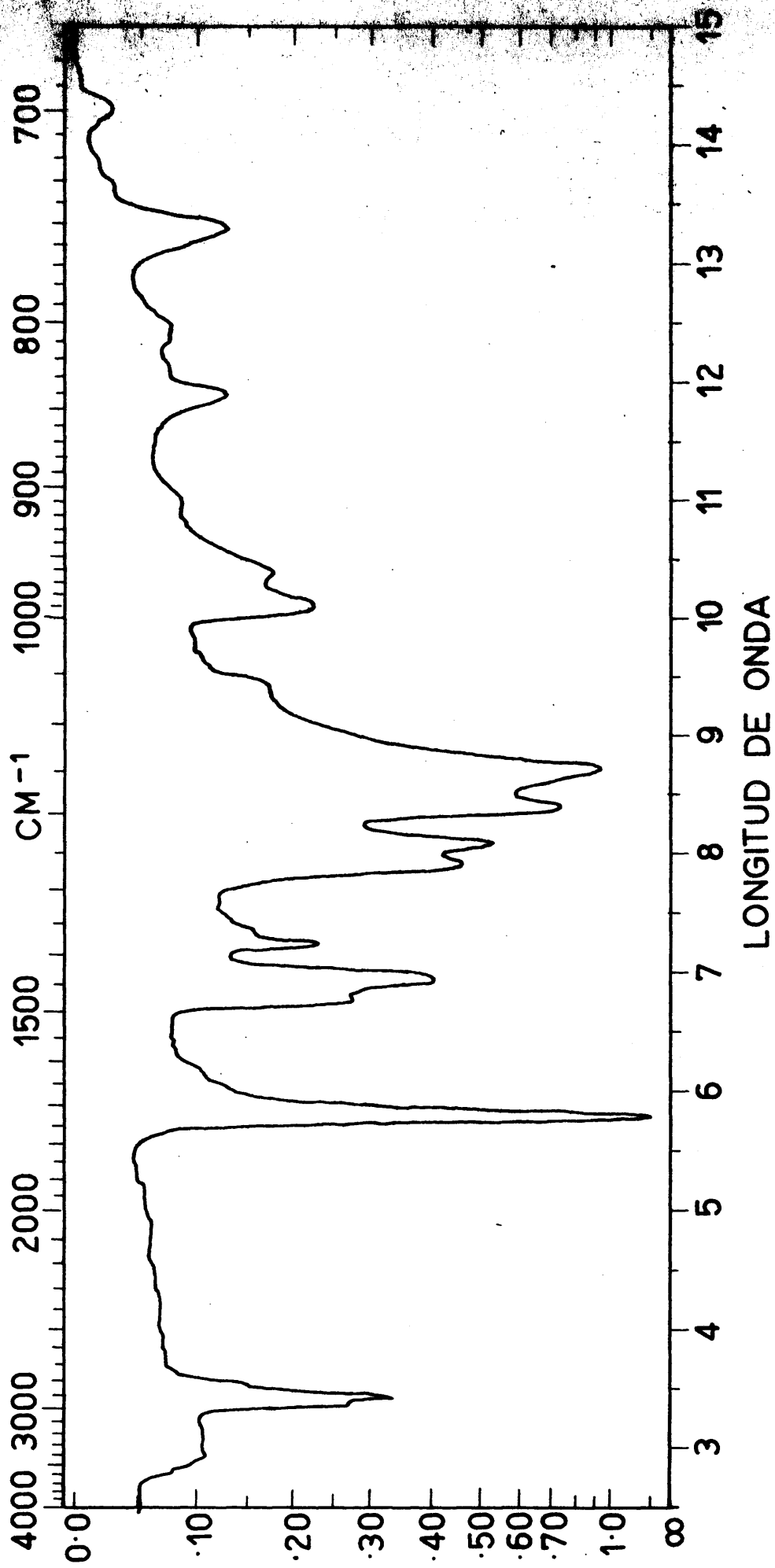


Fig.10 Espectro infrarrojo R-18-2-1a

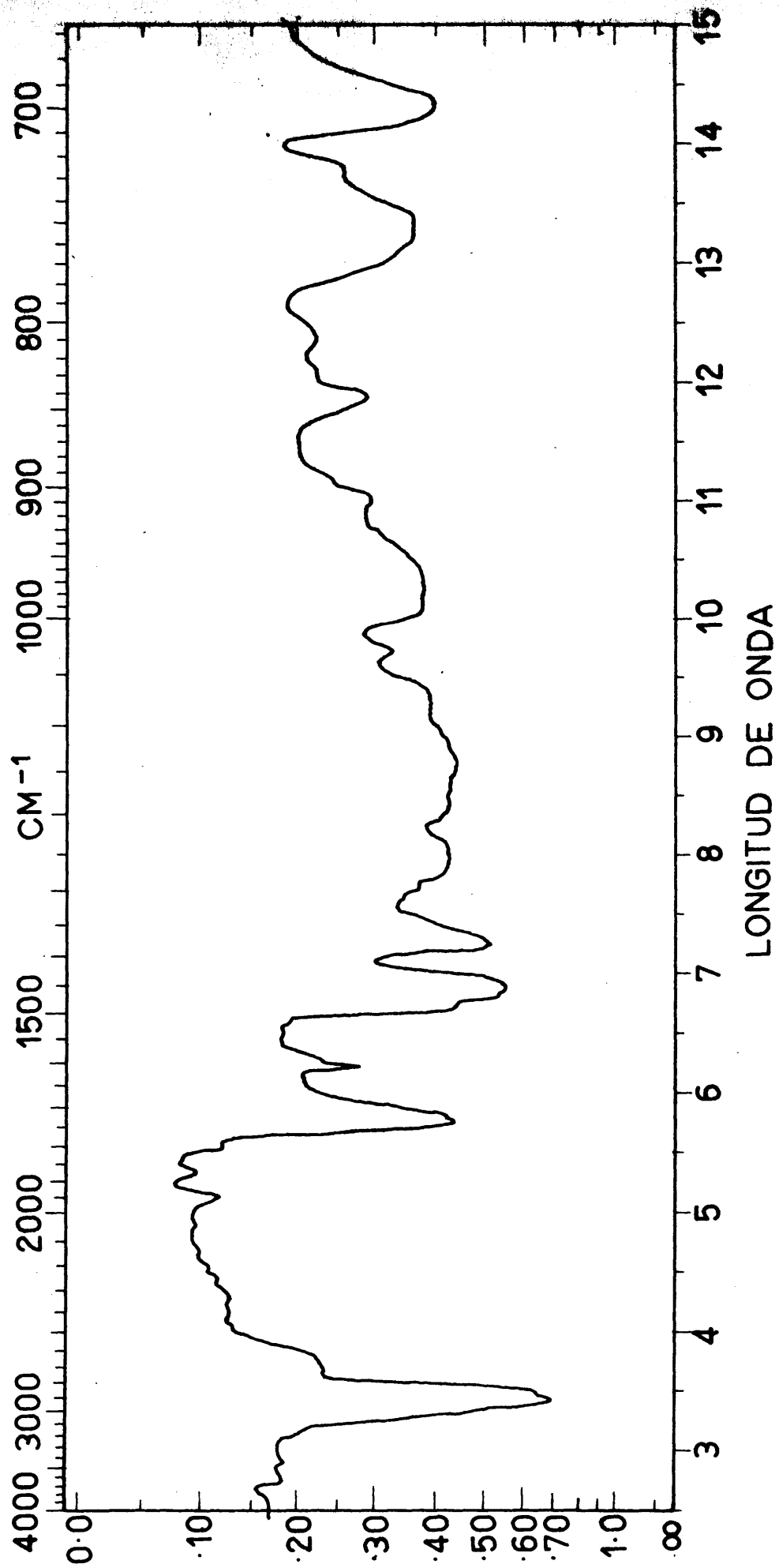


Fig. 11 Espectro infrarrojo R-18-2-1b

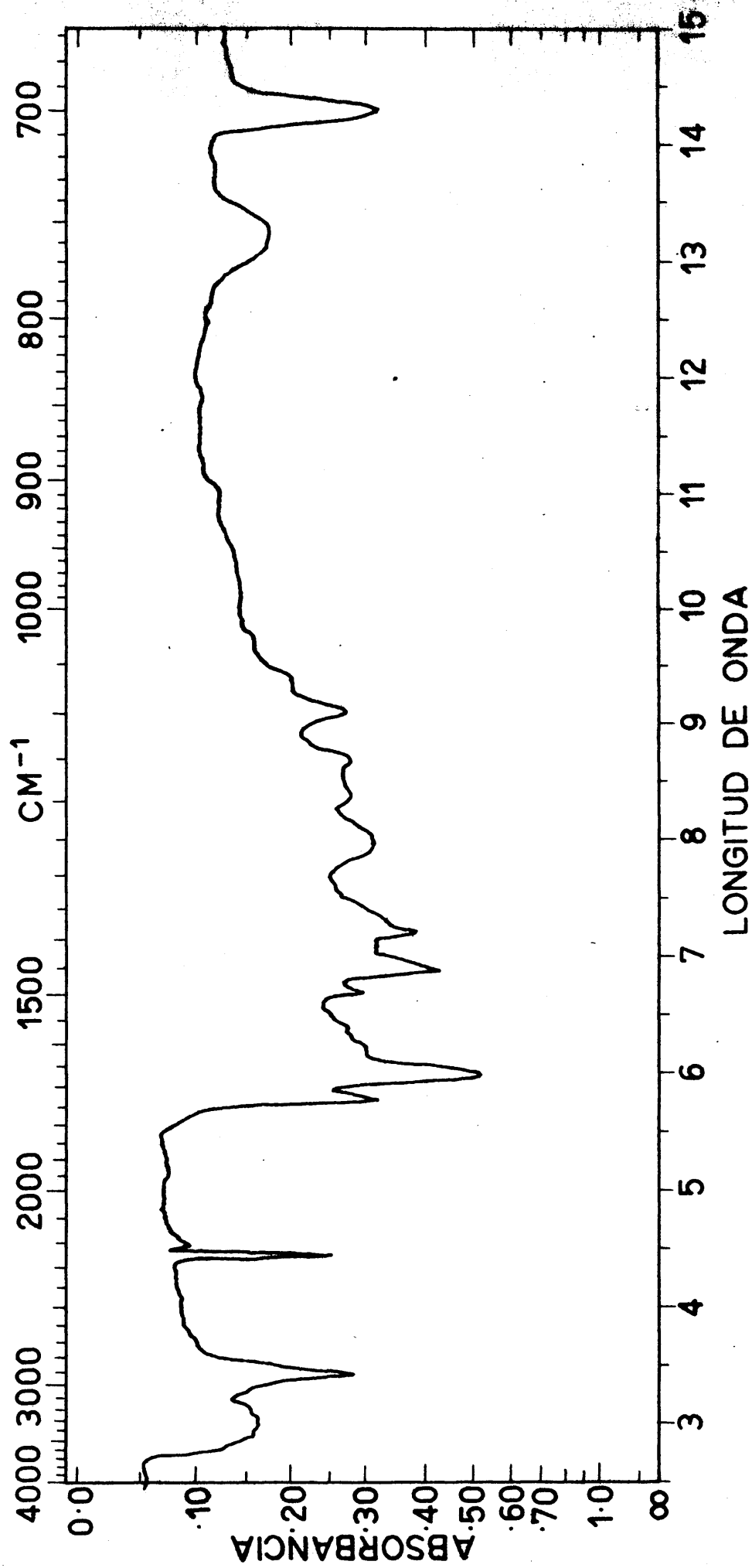


Fig.12 Espectro infrarrojo del terpolímero - estireno - metacrilato de metilo - acrilonitrilo

c) Caracterización

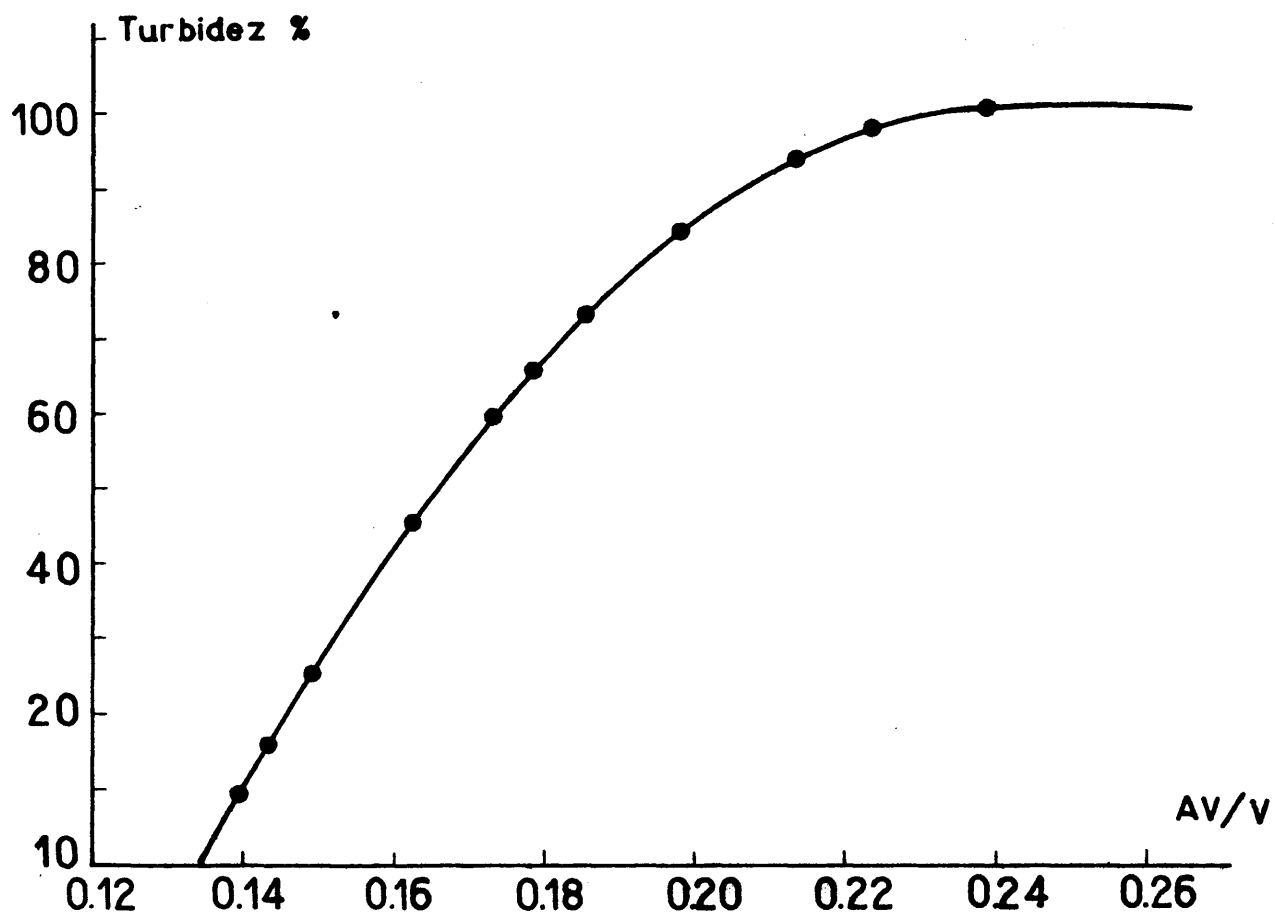
La caracterización de todos los polímeros aislados se realizó por microanálisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Por otra parte, se hicieron los espectros infrarrojos de todas las muestras aisladas, utilizando películas preparadas en la forma que ya se ha dicho.

El espectro correspondiente a la muestra R-18-2-1-A (figura 10), que es homopolimetacrilato de metilo, presenta bandas muy débiles a $750-695\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al estireno, lo que representa, o una débil separación de los homopolímeros o, lo que es más probable, la existencia de copolímeros de bloque estireno-metacrilato, con pocos bloques del primero. El espectro correspondiente a la fracción R-18-1B (figura 11), es el característico del copolímero de bloque estireno-metacrilato.

El espectro del terpolímero (figura 12), muestra las bandas características de los tres polímeros, aunque la debida a las vibraciones de tensión de los grupos C=O es muy débil, lo que corresponde a una baja composición de metacrilato de metilo.

El rendimiento de polímero obtenido sobre el total de monómeros en el sistema, fue del 80,5%. El rendimiento en terpolímero de bloque sobre el total, es de 16%, siendo del 33,5 para el copolímero estireno-metacrilato, y del 26%



ig.13 Curva de valoración turbidimétrica del terpolímero

para los homopolímeros de estireno y metacrilato de metilo. El contenido en acrilonitrilo del terpolímero fue del 41,5%.

Se realizó una valoración turbidimétrica del terpolímero, según el método ya descrito, empleando como sistema disolvente-precipitante, dimetilformamida-agua. Como puede apreciarse en la Tabla IX, en la gráfica (13), la curva es continua, con un solo punto de inflexión.

T A B L A IX

Análisis turbidimétrico del terpolímero

Sistema disolvente/precipitante : dimetilformamida/agua

Concentración 0,005 gr/100 ml.

Filtro rojo

$\Delta V/V$	Transmisión (I_a) %	$100 - I_a$ %	Turbidez $\frac{(100-I_a)}{(100-I_a)_{\max}}$
0,0798	100	0	0
0,0931	100	0	0
0,1064	100	0	0
0,1330	98,8	1,2	6,8
0,1530	93,5	6,5	37,1
0,1663	92,0	8,0	43,7
0,1786	91,0	9,0	51,4
0,2000	86,2	13,8	78,8
0,2133	84,6	15,4	88,0
0,2266	83,5	16,5	94,2
0,2399	82,5	17,5	100
0,2532	82,5	17,5	100
0,2665	82,5	17,5	100
0,2798	82,5	17,5	100

4. Copolímero estireno-metacrilato de metilo

a) Polimerización

Con la experiencia adquirida a lo largo de las polimerizaciones anteriormente descritas, se vió que si se quería aumentar los rendimientos de las polimerizaciones y, al mismo tiempo, impedir la formación de homopolímeros, se debía evitar todo contacto de los monómero con la grasa de alto vacío utilizada en las llaves de las buretas que los contienen, pues de lo contrario, la grasa parcialmente disuelta en el monómero, provoca la terminación de alguno de los centros activos en crecimiento, obteniéndose junto al copolímero, cierta cantidad de homopolímero.

Por otra parte, el uso de buretas con llaves de alto vacío pueda, en el transcurso de las operaciones a realizar, permitir la entrada de algo de aire en su interior, por lo que se optó, después de diversas pruebas y ensayos, por el uso de ampollas provistas de una pared de vidrio muy fino, fácilmente rompible mediante un trozo de hierro desplazable por un imán.

El aparato utilizado en esta polimerización se muestra en la figura (14). Se compone de un balón de una capacidad aproximada de 1000 cc. que en su interior lleva un pequeño trozo de hierro recubierto de vidrio, que se utiliza para la agitación magnética. A este balón se sueldan las ampollas

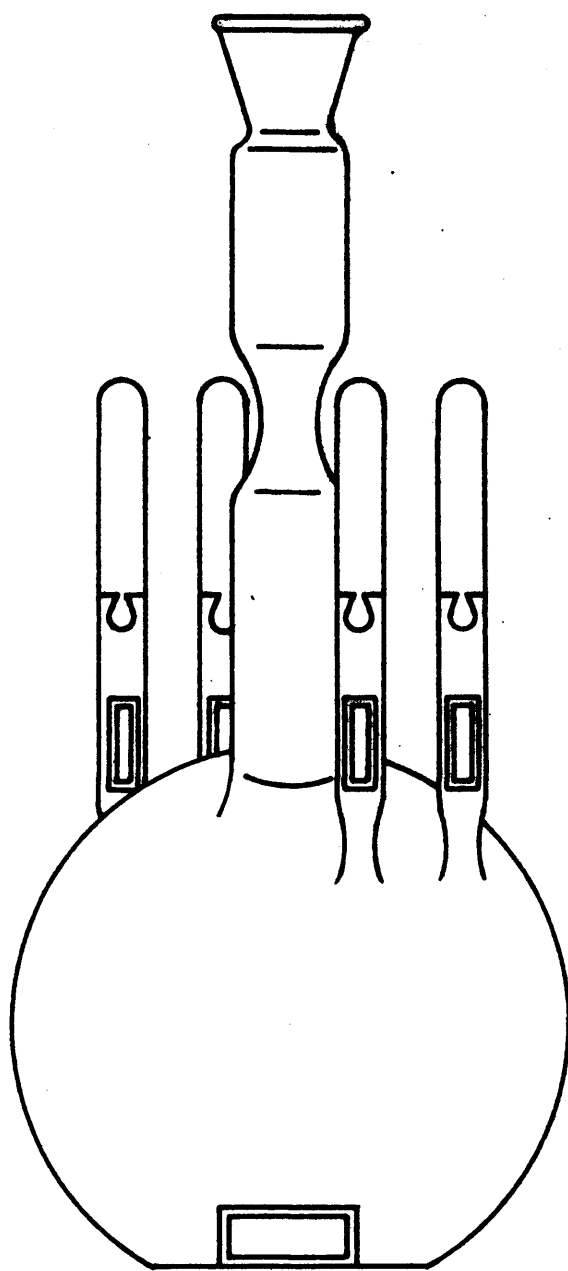


Fig.14 Aparato de polimerización en alto vacío

que contienen los monómeros, catalizador y metanol degasificado.

Se degasifica el aparato en la forma ya indicada durante 3-4 horas, destilándose a continuación 400 cc. de tetrahidrofurano en alto vacío, terminada lo cual se cierra el estrangulamiento de que va provisto el balón mediante un soplete de mano, y se separa de la línea de alto vacío.

Se coloca el balón en una mescla frigorífica de acetona-alcohol metílico y nieve carbónica, que se mantiene a -78°C , al mismo tiempo que se agita el disolvente mediante un agitador magnético.

Con ayuda de un imán se comienza por romper la pared fina de la ampolla que contiene el catalizador, cayendo éste sobre el disolvente, a continuación se realiza la misma operación con la del estireno, goteando éste a través de una capilar sobre la disolución de catalizador con instantánea formación de los iones de estirilo de color rojo. Transcurrido un tiempo de media hora se rompe la ampolla de metacrilato de metilo, con lo que éste gotea a través de un capilar sobre la disolución de poliestireno activo, lo cual hace desaparecer el color rojo de los iones estirilos, con formación de un color amarillo intenso de las macroiones del metacrilato. Hay que señalar que, pese a que se utilizaron 400 cc. de disolvente, la disolución se hizo demasiado viscosa para la potencia del agitador magnético, parándose éste en ciertos momentos.

Las condiciones experimentales de las polimerizaciones realizadas, se indican en la Tabla X.

T A B L A X

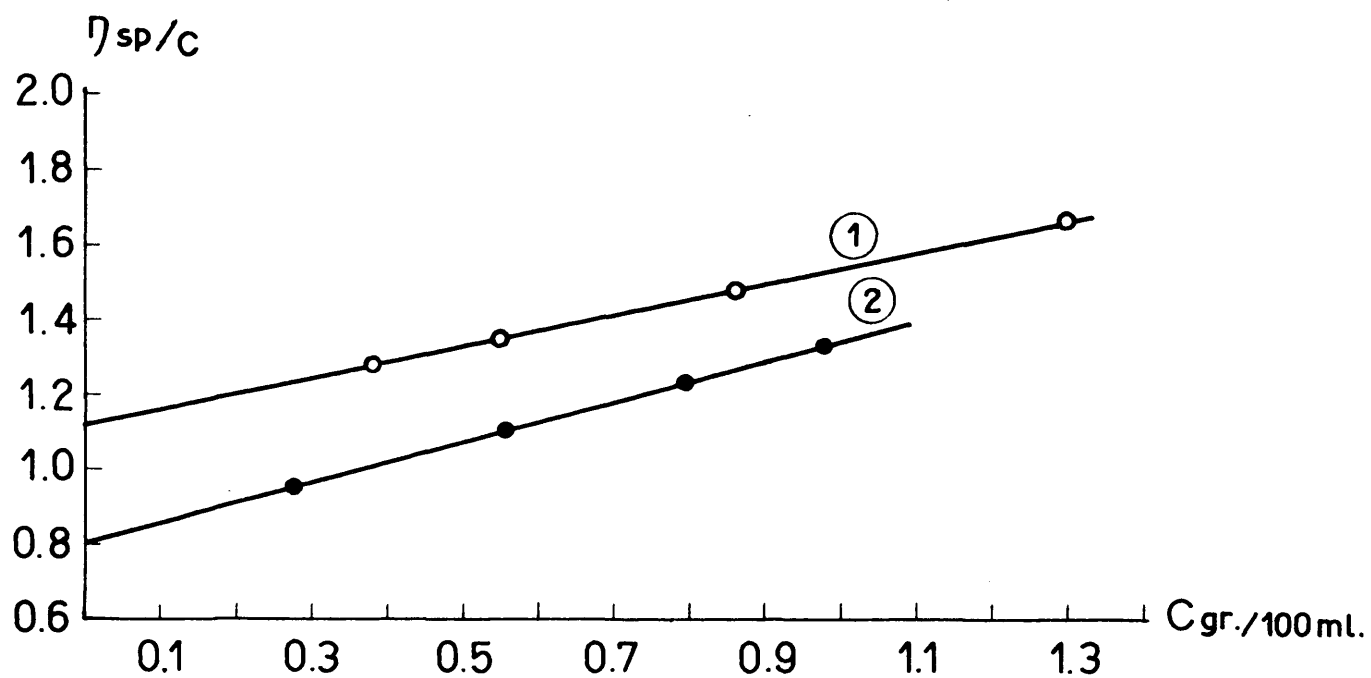
Polimerización de estireno-metacrilato de metilo

Experiencia	R - 40
Catalizador (moles)	1×10^{-4}
Tetrahidrofurano (ml.)	400
Estireno (moles)	$5,75 \times 10^{-2}$
Metacrilato de metilo (moles)	5×10^{-2}
Estireno (moles)/ $\frac{1}{2}$ Catalizador (moles) (G.P.)	1.150,0
Metacrilato (moles)/Catalizador (moles) (G.P.)	500,0
Temperatura (°C)	-78,0

b) Separación de homo- y copolímeros

La mezcla de reacción se precipitó sobre tres litros de metanol-agua (1:1) a 0°C y con agitación rápida. Una vez que se decantó el precipitado se filtró sobre una placa de porosidad nº 3 y se lavó con metanol, secándose en estufa a 80°C y por último a vacío a 60°C, hasta peso constante.

Para separar el homopoliestireno se hizo una primera extracción en Soxhlet con ciclohexano que, como es sabido, por encima de 35°C es disolvente del poliestireno y no del



ig.15 Viscosimetrías copolímero estireno - 4 - vinilpiridina ①,
y estireno - metacrilato de metilo ②

polimetacrilato de metilo, después de tres días la cantidad de homopoliestireno extraído fue de 0,3 gr. sobre un total de polímero de 12 gr.

Posteriormente, se realizó otra extracción con acetónitrilo, para separar el posible polimetacrilato de metilo formado, no encontrándose cantidad alguna de éste. Al tratar el copolímero con acetónitrilo, forma aquél una suspensión muy fina, que atraviesa y obtura el filtro, y que es preciso centrifugar.

c) Caracterización

Todas las muestras aisladas de polímeros se caracterizaron por microanálisis elemental y a partir de estos datos se calculó la composición del copolímero. Como se verá más tarde, esta composición se calculó, asimismo, a partir de los respectivos incrementos de índices de refracción de los polímeros que forman parte del copolímero de bloque, estando ambos datos en buen acuerdo.

Se determinó la viscosidad intrínseca del copolímero en benceno a 25°C (figura 15). Al objeto de calcular \bar{M}_v , peso molecular promedio viscoso, a partir de la viscosidad intrínseca del copolímero, se empleó la siguiente relación (42):

$$M_{AB} = w_1 M_A + w_2 M_B$$

donde, despreciando posibles interacciones, M_A es el valor calculado de \bar{M}_v para la parte A, suponiendo que el copolímero de bloque de viscosidad intrínseca η_{AB} sea únicamente A; M_B es el valor calculado de \bar{M}_v para la parte B, suponiendo que todo el copolímero de bloque de viscosidad intrínseca η_{AB} sea solamente B. M_{AB} es el valor medio calculado de \bar{M}_v para el copolímero de bloque AB; w_1 y w_2 son, respectivamente, la fracción en peso de los polímeros A y B en el copolímero de bloque.

Utilizando las ecuaciones viscosimétricas (29)

$$[\eta] = 1,03 \times 10^{-4} M^{0.74}$$

$$[\eta] = 0,57 \times 10^{-4} M^{0.76}$$

para el poliestireno en benceno, a 25°C, y para el polimetacrilato de metilo en el mismo disolvente y a la misma temperatura, respectivamente, se obtiene:

$$M_{AB} = 160.000 \times 0,55 + 286.000 \times 0,45 = 217.000$$

En las Tablas XI y XII se dan los datos concernientes a los resultados de la polimerización, el valor de la viscosidad intrínseca medida en benceno, el peso molecular deducido a partir de la reacción cinética:

$$\bar{M}_{nk} = M(\text{grs})/i \text{ Cat.} \quad (2)$$

y, asimismo, se incluye el valor del peso molecular promedio en número medido por osmometría, como más adelante se indica.

T A B L A X I

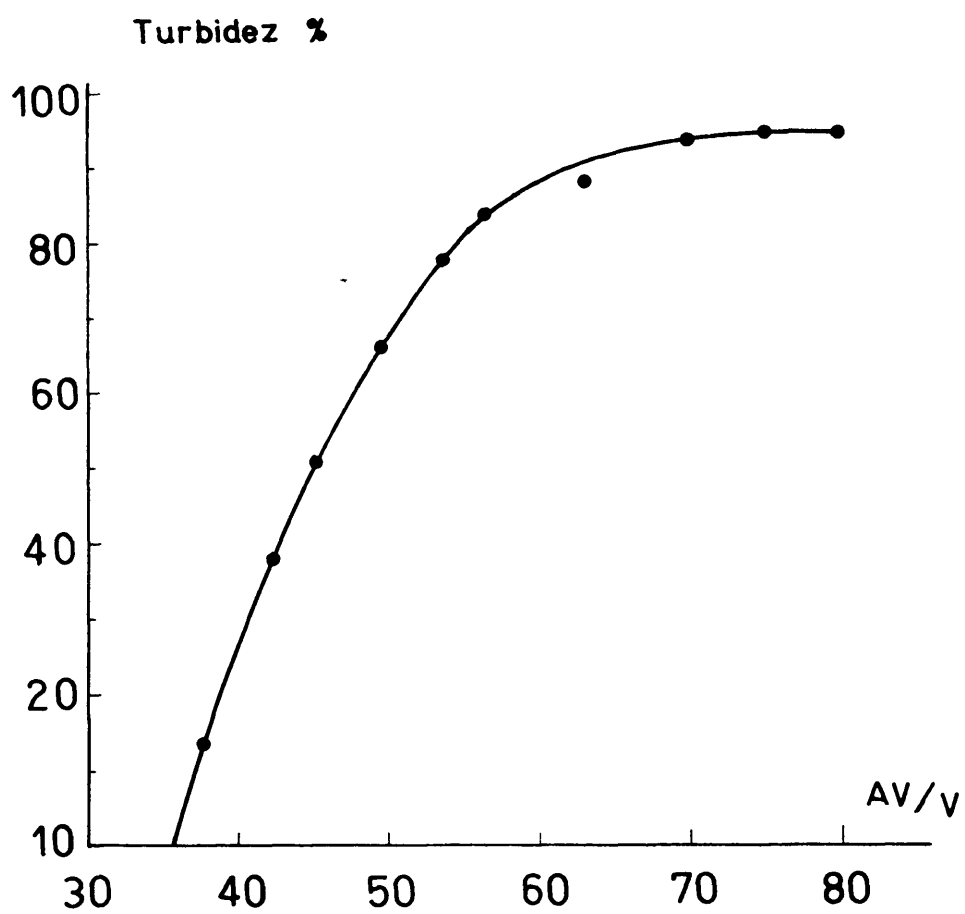
Análisis y composición del copolímero estireno-metacrilato

Experiencia	R - 40
% C	77,40
% H	7,60
% del copolímero sobre el total monómero . . .	99,1
% polimetacrilato en el copolímero sobre total monómero	100
% poliestireno en el copolímero sobre total monómero	96,7
Composición del copolímero:	
% Estireno	54,6
% Metacrilato de metilo	45,4

T A B L A X I I

Viscosidad y peso molecular del copolímero estireno-metacrilato

Experiencia	R - 40
Viscosidad intrínseca del copolímero (100 ml.gr ⁻¹)	0,80
\bar{M}_{nk} del copolímero	220.000
\bar{M}_v , peso mol. prom. viscoso, del copolímero (M_{AB})	217.000
\bar{M}_n , peso mol. osmótico del copolímero	270.000
\bar{M}_{nk} del poliestireno	120.000
\bar{M}_{nk} del polimetacrilato (en bloque)	50.000



16 Turbidimetría copolímero estireno-metacrilato de metilo

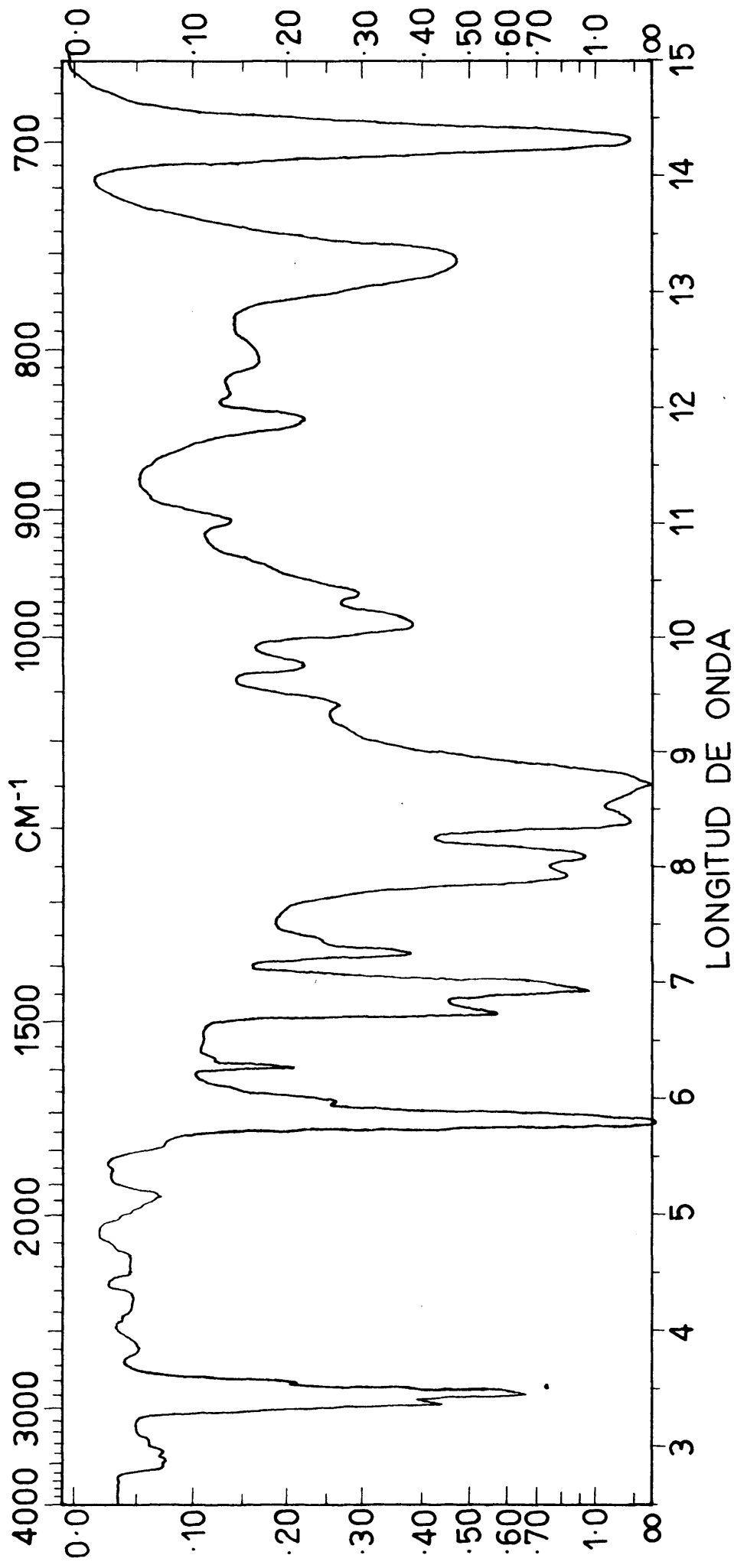


Fig.17 Espectro de infrarrojo del copolímero estireno -metacrilato de metilo

Se realizó la correspondiente turbidimetría del copolímero en el sistema benceno-metanol.

Los resultados que se indican en la Tabla XIII y en la figura (16), nos permiten deducir que se trata de una curva con un solo punto de inflexión, que corresponde a un solo componente en la disolución.

Se realizó un espectro infrarrojo del copolímero, en película, mostrando éste las bandas típicas debidas al poliestireno y polimetacrilato de metilo, figura (17).

T A B L A X I I I

Análisis turbidimétrico del copolímero estireno-metacrilato

Sistema disolvente/precipitante: benceno/metanol

Concentración 0,006 gra/100 ml.

Filtro rojo

$\Delta V/V$	Transmisión (I_a) %	$100-I_a$ %	% Turbidez $\frac{(100-I_a)}{(100-I_a)}$
0,366	100,0	0	0
0,400	95,2	4,8	26,6
0,466	92,0	8,0	44,4
0,499	88,0	12,0	66,6
0,533	86,8	13,2	77,3
0,566	85,8	14,2	77,8
0,633	84,0	16,0	88,8
0,699	83,0	17,0	94,4
0,733	82,0	18,0	100,0
0,799	82,0	18,0	100,0
0,999	82,0	18,0	100,0

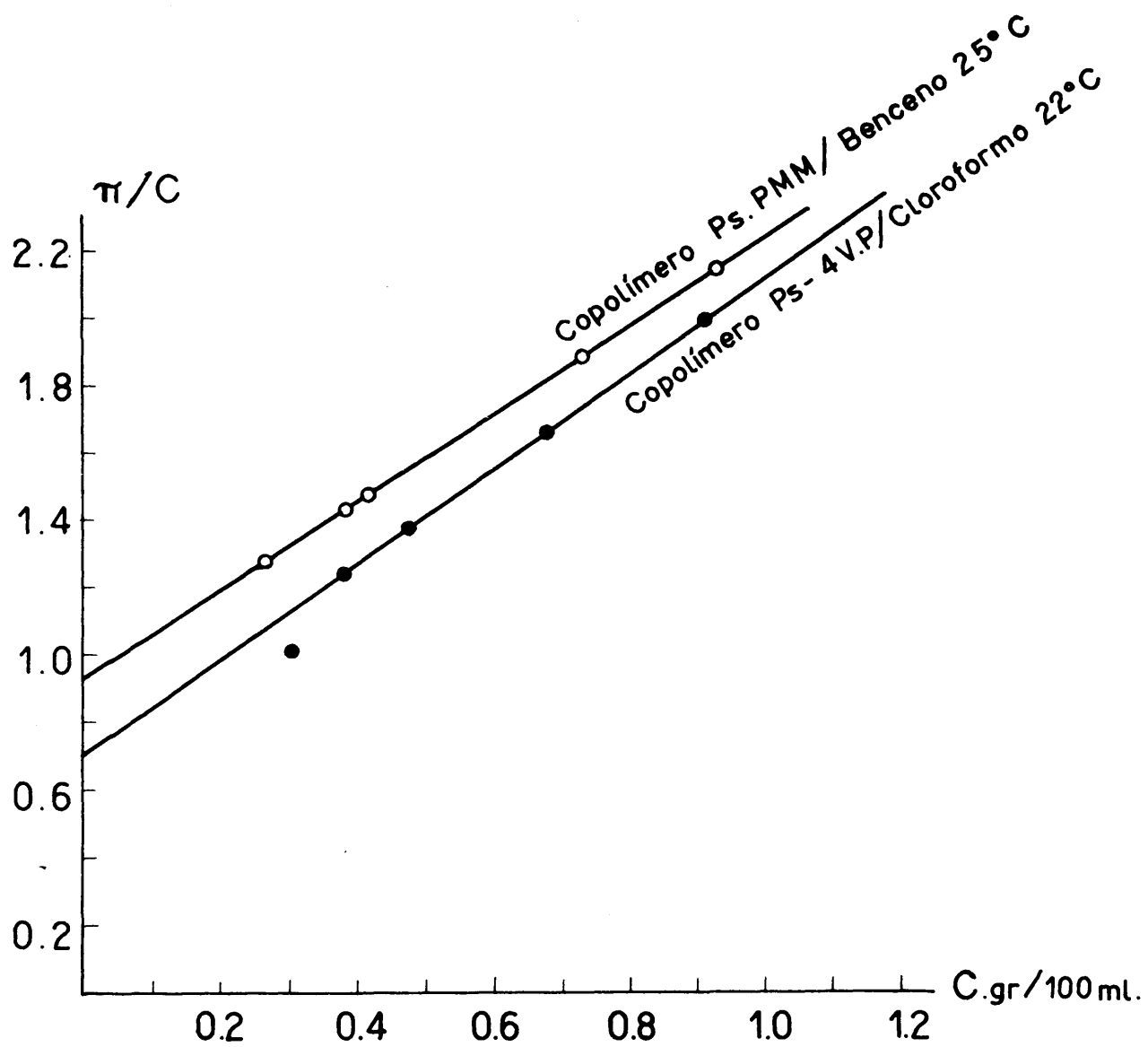


Fig.18 Osmometrias

Se determinó el peso molecular por osmometría del copolímero utilizando como disolvente benceno y a una temperatura de 25°C; el método seguido ya se indicó anteriormente.

En la Tabla XIV se dan los valores π/C , las concentraciones y correspondientes presiones osmóticas y en la figura (18) su representación gráfica.

T A B L A XIV

Osmometría del copolímero estireno-metacrilato

π/C (cm. agua $\text{gr}^{-1}/100$ gr. disoluc.)	C (gr/100 ml.)	$(\pi/C)_{\text{calc}}$
2,14	0,952	0,95
1,98	0,700	
1,48	0,420	
1,44	0,387	
1,26	0,269	

5. Copolímero estireno-4-vinilpiridina

a) Polimerización

Esta polimerización se realizó en atmósfera de nitrógeno muy puro, a fin de que este gas al burbujear a través

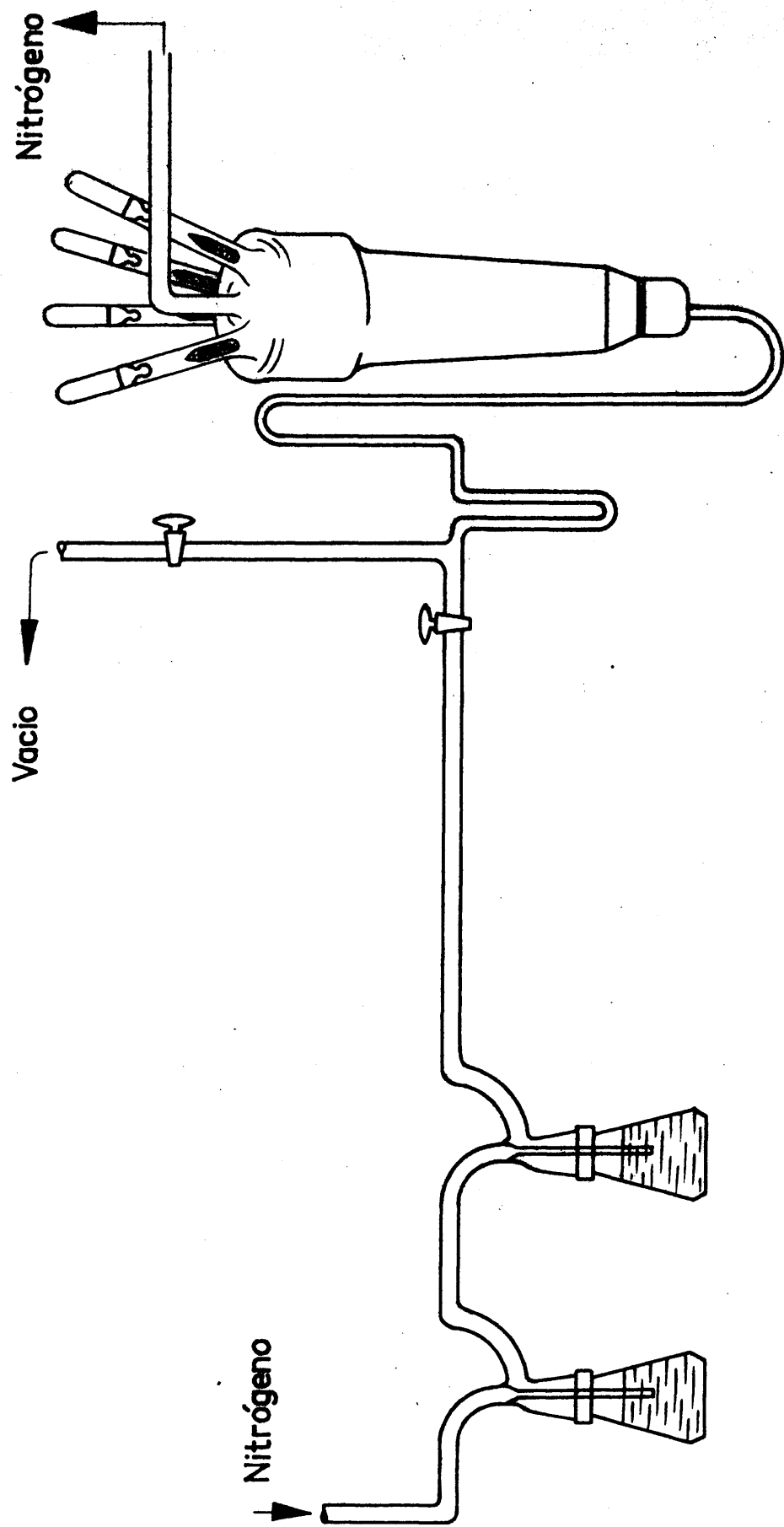


Fig19 Aparato de polimerización en atmósfera de nitrógeno

de una placa filtrante situada en el fondo del aparato de reacción, figura (19), agítase la mezcla que, en este caso, es de difícil agitación, puesto que al polimerizarse la 4-vinilpiridina precipita el copolímero en el seno del tetrahidrofurano.

Como puede observarse en la figura (19), el aparato de polimerización se compone de un matraz de vidrio de 1000 cc. con una placa filtrante en su fondo, por donde penetra el nitrógeno, saliendo por su parte superior a través de una válvula de cierre de mercurio. En la parte superior del aparato van soldadas las ampollas que contienen los monómeros, catalizador, disolvente y metanol desgasificado.

Mediante una conexión a la línea de vacío, se evacua el aparato durante 2-3 horas, se hace pasar, a continuación, nitrógeno hasta que las disoluciones de bifenilo-sodio situadas en los frascos lavadores, que están colocados inmediatamente antes del aparato de polimerización, toman color azul, lo que es señal de que el nitrógeno está altamente purificado.

Se rompe, entonces, mediante un imán, la ampolla que contiene el disolvente, vertiéndose éste en el matraz de reacción. Mediante un Dewar con acetona-nieve carbónica, se mantiene el disolvente a -78°C . Con la ayuda de un imán y un trocito de hierro, recubierto de vidrio, se rompe la pared fina de la ampolla de catalizador, cayendo sobre el disolvente, homogeneizándose la disolución mediante la

agitación producida por el burbujeo de nitrógeno. De una forma análoga, se rompe la ampolla del estireno, vertiéndose sobre la disolución de catalizador y tomando éste el color rojo de los iones estírilos. En este paso de la polimerización, a pesar del gran aumento de viscosidad, la agitación es eficiente. Transcurrida media hora, se adiciona la 4-vinilpiridina, pasando el color rojo a amaranjado y apareciendo un precipitado de gran volumen que, a pesar de la corriente de nitrógeno, es de difícil agitación; al cabo de media hora, se destruyen los centros activos por adición de metanol.

Las condiciones experimentales de la polimerización, así como las cantidades de catalizador añadidas se dan en la Tabla XV.

T A B L A X V

Polimerización de estireno-4-vinilpiridina

Experiencia	R - 42
Estireno (moles)	$9,42 \times 10^{-2}$
4-vinilpiridina (moles)	$6,42 \times 10^{-2}$
Catalizador (moles)	$1,0 \times 10^{-4}$
Tetrahidrofurano (ml.)	400
Estireno (moles)/ $\frac{1}{2}$ Catalizador (G.P.) . . .	1.884,0
4-vinilpiridina/ $\frac{1}{2}$ Catalizador (G.P.) . . .	642,0
Temperatura (°C)	-78

b) Separación de homo- y copolímeros

El producto de reacción se disolvió en cloruro de metileno y se precipitó con éter de petróleo (3:1); sobre una placa filtrante se recogió el precipitado, colocándolo en la estufa a 80°C hasta peso constante.

Se realizó con ciclohexano una extracción en Soxhlet durante tres días, para separar el posible homopoliestireno formado, obteniéndose de éste únicamente trasas que fue imposible aislar.

Posteriormente, se puso a extracción con metanol, disolvente de la poli-4-vinilpiridina, no aislándose ninguna cantidad de este producto.

c) Caracterización

La composición del copolímero se calculó a partir de las cantidades de monómero añadidas, ya que la conversión fue total y no se formó cantidad alguna de homopolímero.

Muestras sometidas a microanálisis dieron resultados más altos para el nitrógeno; La inexactitud del método analítico micro Dumas, para valorar el nitrógeno en polímeros ha sido reseñada por diversos autores (43) (44). Como será indicado más adelante, la composición del copolímero se calculó también a partir de los datos de los incrementos de índices de refracción con la concentración, estando estos

resultados en buen acuerdo con los calculados a partir de las cantidades de monómeros añadidos.

En la Tabla XVI se dan los datos de la composición del copolímero, deducida por ambos métodos, así como también los rendimientos de la polimerización.

T A B L A XVI

Análisis y composición del copolímero estireno-4-vinilpiridina

Experiencia	R - 42
% C	82,04
% N	6,37
% copolímero sobre el total de monómero	100,0
% estireno en el copolímero sobre el total de monómeros	100,0
% 4-vinilpiridina en el copolímero sobre el total del monómero	100,0
Composición del copolímero a partir de cantidad monómero	
% de estireno	59,1
% de 4-vinilpiridina	40,9
Composición del copolímero a partir de % N	
% estireno	52,1
% 4-vinilpiridina	47,8
Composición del copolímero a partir de (dn/dc) . .	
% estireno	59,4
% 4-vinilpiridina	40,6

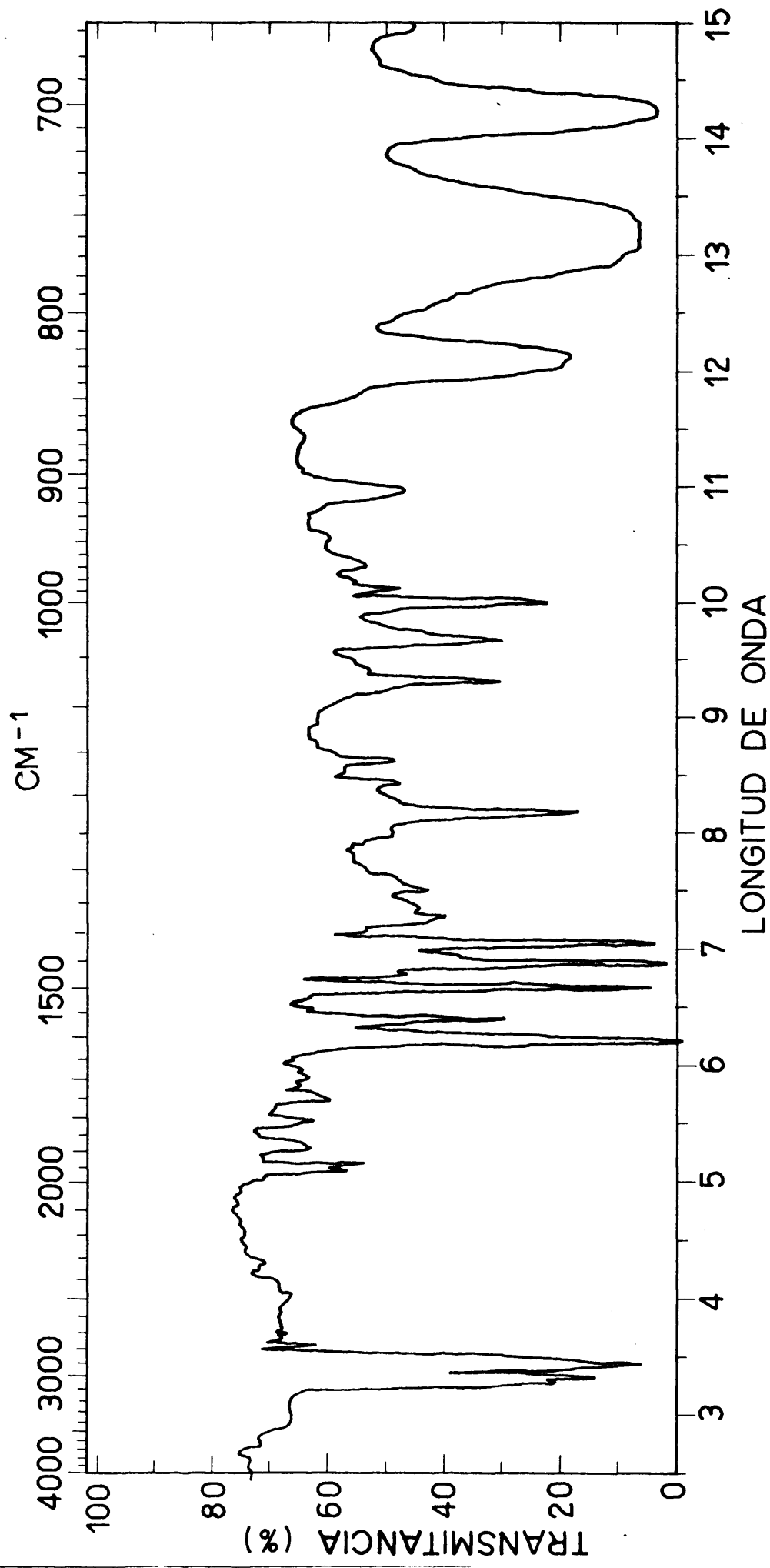


Fig.20 Espectro infrarrojo del copolímero estireno - 4 - vinilpiridina

Se realizó un espectro infrarrojo, en película, del copolímero mostrando ésto las bandas típicas del poliestireno y de la poli-4-vinilpiridina, figura 20.

Se determinó la viscosidad intrínseca del copolímero a 25°C utilizando como disolvente la N,N'-dimetilformamida. El cálculo de las concentraciones utilizadas en la medida de la viscosidad se hizo como de costumbre a partir del peso del residuo sólido que quedó al evaporar a 100°C una cantidad pesada de la disolución más diluida. Para conseguir esta evaporación de la D.M.F. a 100°C se adicionaron al pesasustancias, colocado en la estufa, cantidades variables de benceno destilado; de esta forma, después de tres días, el pesasustancias alcanzaba peso constante, Tabla XVII y figura 15.

T A B L A XVII

Viscosidad intrínseca del copolímero estireno-4-vinilpiridina

η_{sp}/C (100 ml.gr ⁻¹)	C (gr/100 ml.)	$[\eta]$ 100 ml.gr ⁻¹
1,670	1,310	1,15
1,489	0,875	
1,372	0,570	
1,278	0,385	

Se midió el peso molecular osmótico en la forma ya descrita, de este copolímero, empleando como disolvente cloroformo y a una temperatura de 22°C. Los resultados de las distintas concentraciones se dan en la Tabla XVII y figura 18.

T A B L A XVIII

Osmometría del copolímero estireno-4-vinilpiridina

π/C (cm. agua gr ⁻¹ /100 gr. disoluc.)	C (gr/100 ml)	$(\pi/C)_{c=0}$
2,00	0,911	0,70
1,65	0,688	
1,44	0,449	
1,22	0,390	
1,02	0,301	

El peso molecular promedio en número, deducido a partir del valor extrapolado a concentración cero de π/C , tiene el siguiente valor

$$\bar{M}_n = 350.000$$

A partir de la relación (1) se puede deducir el peso molecular que debería obtenerse en función de los gramos de monómeros añadidos y de la concentración de catalizador utilizada, teniendo un valor de

$$M_{nk} = 340.000$$

Como puede verse, la concordancia de estos dos últimos valores es excelente, e indica que todos los componentes de la polimerización estaban altamente purificados.

**IV. LA DISPERSIDAD DE TAMAÑO MOLECULAR EN POLIMERIZA-
CION ANIONICA**

- 1. Preparación de un poliestireno monodisperso**
 - a. Polimerización**
 - b. Separación y aislamiento del homopolímero**
 - c. Caracterización**
 - d. Ultracentrifugación**

IV. LA DISPERSIDAD DE TAMAÑO EN POLIMERIZACION ANIONICA

Hasta hace pocos años, el único método de obtener distribuciones estrechas de pesos moleculares en polímeros ha sido el fraccionamiento. Una indicación de la homogeneidad del peso molecular del polímero se obtiene mediante la relación entre M_n y \bar{M}_w .

Los valores más bajos de \bar{M}_w/\bar{M}_n , obtenidos por fraccionamiento están alrededor de 1,05.

Por la técnica de polimerización aniónica es posible obtener muestras de polímeros con distribuciones de pesos moleculares muy estrechas. Así, por ejemplo, se han descrito poliestirenos obtenidos por esta técnica con una relación de M_w/M_n de 1,04 a 1,38 (45), 1,05 a 1,06 (46), 1,03 (18), 1,30 (47), 1,61 (48), 1,22 a 1,62 (49), 1,17 (50).

Las causas de las divergencias han sido examinadas en numerosos trabajos (46, 18, 48, 49, 50, 51). Unas se deben a precauciones insuficientes en la preparación de los reactivos, otras pueden resultar de reacciones secundarias. Pero, si se han eliminados las dos causas citadas, es preciso tener en cuenta las condiciones en las que se ha realizado la mezcla de los reactivos.

En efecto, la condición esencial para obtener un polímero homodisperso es una separación neta entre las etapas de iniciación y propagación. Cuando la velocidad de propagación

es muy grande, puede iniciarse ésta sin que todas las moléculas de catalizador hayan transferido su actividad al monómero, lo cual conduciría a una mezcla de polímero heterodisperso.

Se puede evitar este inconveniente siguiendo la sugerión hecha por Wenger (46) de adicionar al comienzo de la polimerización una pequeña cantidad de monómero. Se obtienen así cadenas que pueden ser polidispersas, pero relativamente ciertas, y adicionando después el resto de monómero, cuando la formación de los carbaniones ha sido completa.

Además, si la propagación es muy rápida, es preciso que la mezcla de iniciador (que está dispersado en toda la disolución) con el monómero sea casi instantánea. Esto, prácticamente, no es posible, entonces, en numerosos casos, el monómero se introduce en forma de gotas (48, 51). Estas gotas están en contacto con un número restringido de centros activos y se polimerizan preferentemente sobre estos. De lo cual se deduce que la velocidad de agitación es muy importante.

Parece preferible introducir el monómero en fase de vapor (18, 52, 53) y condensarlo sobre la superficie fría de la disolución, agitada enérgicamente. Pero, es preciso evitar la condensación del monómero sobre las paredes del aparato, puesto que, de lo contrario, se formaría una pequeña cantidad de polímero de muy alto peso molecular; por este motivo se necesita recalentar el monómero antes de que entre en el aparato de polimerización.

Este último método es el que se ha seguido en la polimerización que a continuación se cita.

Un poliestireno sintetizado por este procedimiento debe de tener una relación $M_w/M_n < 1.1$, que será la dada sobre la base de una relación de Poisson alcanzable bajo condiciones ideales, esto es:

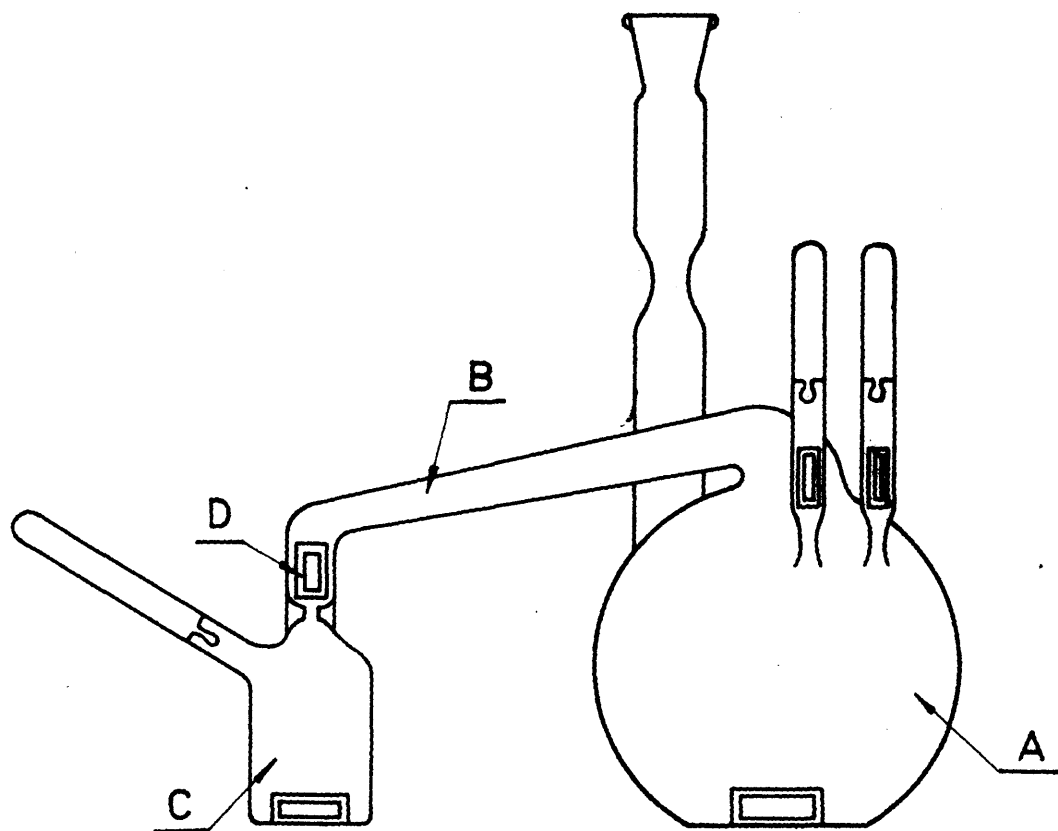
$$M_w/M_n = 1 + (1/X_n) - 1/X_n^2$$

siendo X_n el grado de polimerización.

a) Polimerización

El aparato utilizado se describe en la figura (21). Consta de un balón A de 1 litro de capacidad, en el que se introdujeron 400 cc. de disolvente por destilación en alto vacío. Al balón A están soldadas dos ampollas que contienen el catalizador y metanol desgasificado, y un tubo B de 2 cm. de ancho y 25 cm. de largo, que lleva arrollado un hilo de resistencia. Soldado al otro extremo de este tubo se encuentra un balón de 50 cc. (C) provisto de una válvula esmerilada que se puede desplazar con un imán. Al Balón B va soldada la ampolla que contiene el monómero.

Una vez que se ha destilado el disolvente en alto vacío al balón A, se separa todo el aparato de la línea de vacío por cierre a la llama del tubo que lo pone en comunicación con ésta. Se introduce el balón A en un baño termostático



1 Aparato de preparación de poliestireno homodisperso

a -78°C , tras haber roto la ampolla del catalizador con ayuda de un imán.

Mediante un agitador magnético se mantiene en agitación la disolución del catalizador.

Se rompe la ampolla de monómero cayendo éste en el balón C, desde el cual se destila a la velocidad deseada, por desplazamiento de la válvula D, al balón A. El monómero, al pasar por el tubo B, que se mantiene a unos $70-80^{\circ}\text{C}$, se calienta con lo que se evita que condense en las paredes frías del balón A, condensándose, en cambio, en toda la superficie fría y en agitación, de la disolución.

Una vez concluida la destilación del monómero y su polimerización, en un tiempo de una media hora, se destruyen los centros activos por rotura de la ampolla que contiene el metanol.

Con la adición del monómero sobre el catalizador en fase gaseosa, por lenta destilación, se consigue que la mezcla de reacción sea más homogénea que en el caso de la adición de monómero gota a gota.

Con este procedimiento, se consigue una aproximación racional al modelo teórico para un proceso de polimerización con adición continua de monómero, que da una distribución de Poisson de longitudes de cadena, esto es, adición al azar de moléculas de monómero a un número fijo de centros de propagación (54).

En la Tabla XIX se dan las condiciones experimentales de la polimerización.

T A B L A X I X

Polimerización aniónica de estireno

Experiencia	R - 45
Catalizador (moles)	1×10^{-5}
Estireno (moles)	5×10^{-2}
Tetrahidrofurano (ml.)	400
% conversión	100
Temperatura (°C)	-78

b) Separación y aislamiento del homopolímero

El polímero se aisló por precipitación en 5 litros de metanol-agua, 1:1, con fuerte agitación y enfriando a -30°C se filtra, seca en estufa a 80°C, y luego a vacío a 60°C. De esta forma, se obtiene una masa de aspecto muy fibroso, y que, si es preciso disolver, lo hace en muy poco tiempo.

Una vez pesado el polímero, se vió que el rendimiento de la polimerización había sido del 100%.

c) Caracterización

Se midió la viscosidad intrínseca a 25°C, en tolueno, usando la técnica ya descrita anteriormente. La viscosidad

intrínseca se calcula por medida de cuatro concentraciones comprendidas entre 0,95% y 0,25% y extrapelando a concentración cero. Los valores correspondientes se dan en la Tabla **XX** y figura 22.

T A B L A XX

Viscosidad del poliestireno monodisperse

η_{sp}/C (100 ml.gr ⁻¹)	C (gr/100 ml.)	$[\eta]$ 100 ml.gr ⁻¹
5,219	1,023	2,45
4,222	0,682	
3,542	0,409	
3,225	0,273	

Utilizando la ecuación viscosimétrica dada por Mc Cormick (45) para el poliestireno en tolueno a 25°C

$$\eta = 9,77 \times 10^{-5} M^{0,73}$$

se calcula el peso molecular promedio viscoso de este polímero

$$\bar{M}_v = 1.060.000$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2) se puede calcular el peso molecular que debía de obtenerse a partir de los gramos de estireno añadidos y la concentración de catalizador

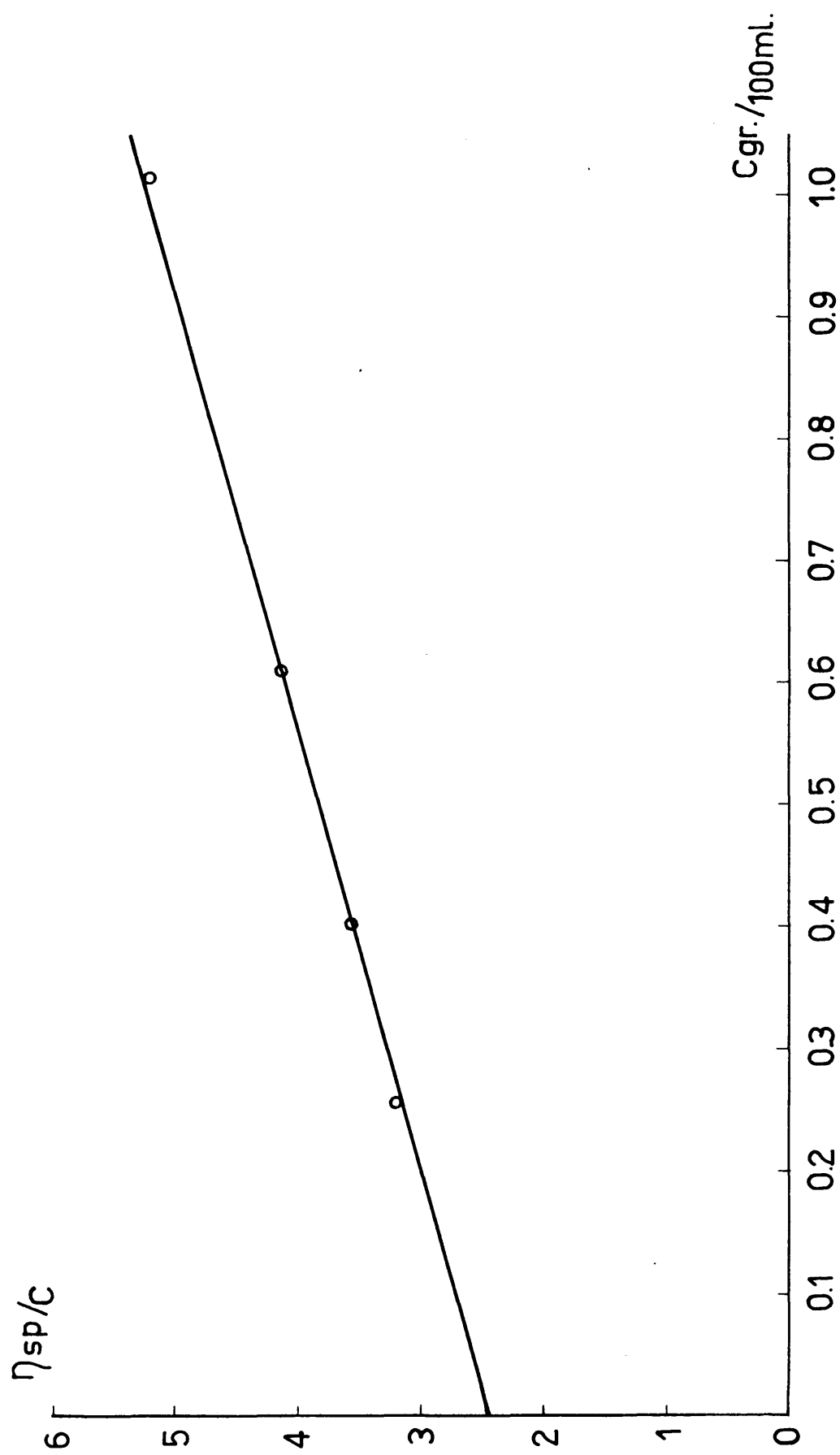
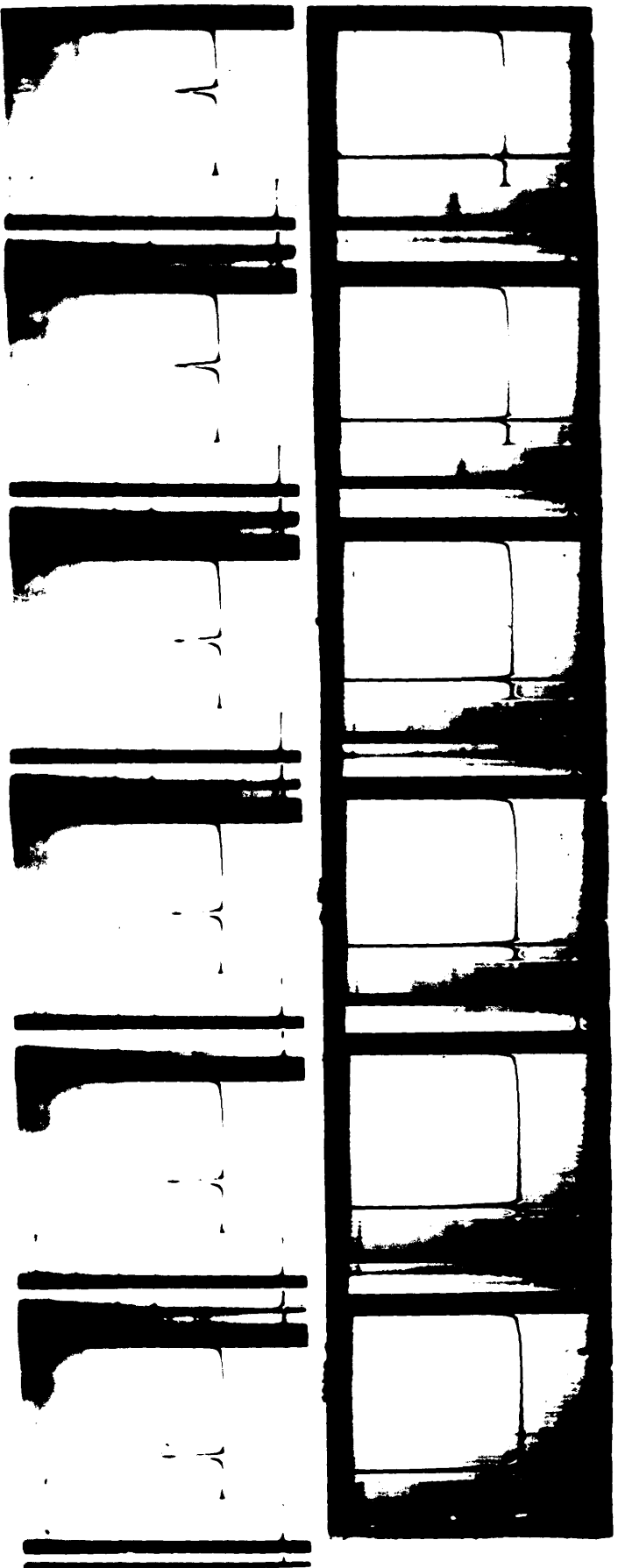


Fig.22 Viscosimetría, poliestireno en tolueno



utilizada (P.M. cinético), y se deduce

$$\bar{M}_{nk} = 1.000.000$$

Como puede verse, la concordancia es francamente buena.

d) Ultracentrifugación

Se midió el peso molecular del poliestireno anteriormente descrito con objeto de comparar este valor con el obtenido por dispersión de luz. Ambos valores deben de ser concordantes, puesto que el método de preparación de este polímero debe dar un poliestireno monodisperso, y, en cualquier caso, las relaciones usadas para calcular el peso molecular a partir de las constantes de sedimentación dan un promedio en peso que es próximo al peso molecular obtenido por dispersión de luz.

El aparato utilizado fue una Ultracentrífuga Spinco Modelo E; las experiencias se realizaron a una velocidad de 59.780 r.p.m. a la temperatura de 20°C. El disolvente empleado fue tolueno para las cinco concentraciones medidas.

El sistema óptico de la Ultracentrífuga es del tipo "Schleier" que, como es sabido, en vez de registrar la concentración, registra la derivada de la concentración con respecto a la distancia.

En la fotografía 6 se dan algunas de las fotos obtenidas a distintos tiempos para las diferentes concentraciones.

Como puede verse, en la mayoría de los casos no se aprecia un pico sino una línea gruesa. Esto es debido a que las moléculas de poliestireno están muy extendidas en tolueno y, por tanto, el valor de la fuerza de fricción es muy grande, lo que hace que la difusión que se opone a la centrifugación sea prácticamente nula, por lo que en la disolución sometida al campo centrífugo se pasa de una zona en la que solamente hay disolvente puro a otra, llamada límite, que contiene gran número de moléculas de polímero.

Este cambio brusco de concentración es el que hace que en las fotografías en vez de un pico aparezca una línea.

En la Tabla XXI se dan los valores de las constantes de sedimentación y de las concentraciones medidas.

T A B L A X X I

Velocidad de sedimentación de poliestireno monodisperse en tolueno

Concentración (gr/100 ml)	Velocidad sedimentación aparente (unidades Svedb. x 10 ¹³)
0,794	3,43
0,536	3,80
0,361	4,07
0,230	6,30
0,074	9,15

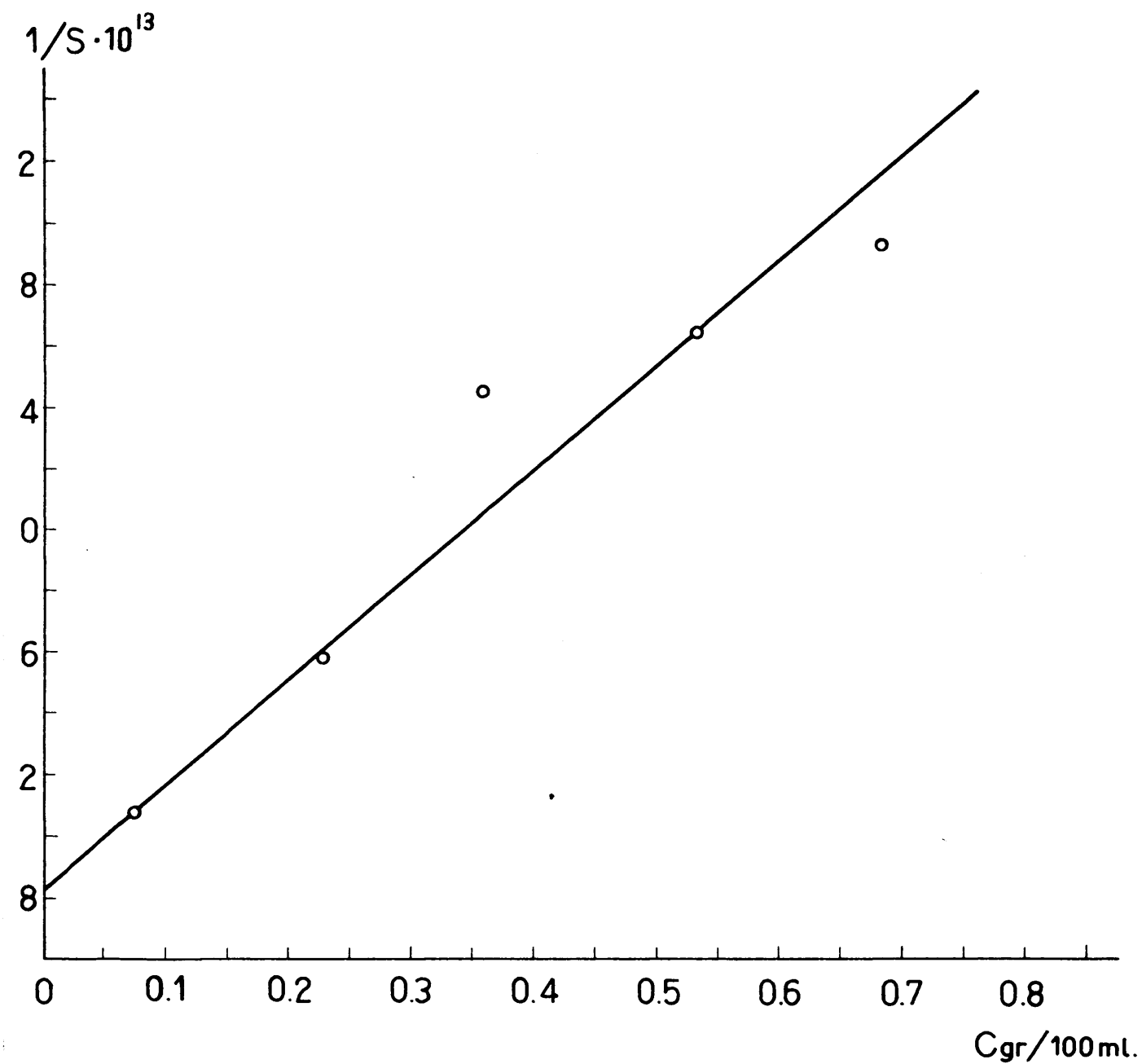


Fig.23 Velocidad de sedimentación ($1/s$) vs. C del poliestireno en tolueno

En la figura (23) se da la representación gráfica del inverso de la velocidad de sedimentación frente a la concentración.

El valor extrapolado de la velocidad de sedimentación a concentración cero es de $11,9 \times 10^{-13}$ unidades Svedberg.

A partir de este valor, se puede calcular el peso molecular, aplicando la relación dada por Wales y Van Holde deducida para moléculas flexibles (55).

$$M = 9,19 \times 10^{25} [s_0 \eta_0 L(1 - \bar{v} d)]^{3/2} K_s^{1/2} \quad (3)$$

$$y \quad K_s = 1,60 [\eta] \quad (4)$$

el valor de K_s también se puede calcular a partir de la relación empírica

$$1/S = (1 + K_s C)/S_0 \quad (5)$$

siendo:

S_0 = velocidad de sedimentación aparente a concentración cero

η_0 = viscosidad del disolvente en poises

\bar{v} = volumen específico parcial del polímero

d = densidad del disolvente

$[\eta]$ = viscosidad intrínseca

K_s = constante

El peso molecular obtenido mediante la ecuación anterior es un promedio complicado, que se aproxima al promedio en peso.

Sustituyendo el valor de la viscosidad intrínseca en la ecuación (4) se obtiene

$$K_g = 1,6 (2,45) = 3,9$$

El valor de la constante K_g se puede, asimismo, deducir de la pendiente de la gráfica $1/S$ v.s. C , obteniéndose el valor de $K_g = 3,8$. Como puede verse, la concordancia por ambos métodos es francamente buena.

Por sustitución de los correspondientes valores en la ecuación (3) se obtiene el valor del peso molecular.

$$M = 9,19 \times 10^{25} (11,9 \times 10^{-13} \times 0,59 \times 10^{-2} / 1 - 0,913 \times 0,867)^{3/2} \times 3,9^{\frac{1}{2}}$$

$$M = 1.100.000$$

Como ya ha sido indicado, este peso molecular es un promedio comprendido entre el promedio osmótico y el promedio sedimentación-difusión.

Distancia extremo-extremo de la molécula de poliestireno en tolueno

Mandelkern y Flory (56) han relacionado el coeficiente de fricción de moléculas flexibles con su distancia extremo-extremo raíz cuadrática media, $(r^{-2})^{\frac{1}{2}}$, mediante la ecuación

$$f_0/n_0 = P (r_0^{-2}/M)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} \alpha \quad (6)$$

siendo

f_0 = coeficiente de fricción de las moléculas de polímero en disolución diluida

P = constante universal

$(r_0^{-2})^{\frac{1}{2}}$ = la distancia media cuadrática desde el comienzo al final de la cadena de polímero, en ausencia de perturbaciones.

α = representa el factor por el cual la distancia extremo-extremo raíz cuadrática media, excede de la distancia no perturbada, $(r_0^{-2})^{\frac{1}{2}}$, en un disolvente determinado y a una temperatura dada (factor de expansión).

Teniendo en cuenta que la ecuación de Svedberg (57) para la constante de sedimentación, S_0 , a dilución infinita, viene dada por

$$S_0 = \frac{M (1 - \bar{v} d)}{N f_0} \quad (7)$$

siendo

N = número de Avogadro

\bar{v} = volumen específico parcial del soluto

d = densidad de la disolución

Se pueden combinar las dos ecuaciones anteriores, al objeto de expresar $(r^{-2})^{\frac{1}{2}}$ en función del coeficiente de sedimentación, obteniéndose así la expresión:

$$(r^{-2})^{\frac{1}{2}}_{ww} = \frac{M_{ww} (1 - \bar{v} d)}{P N S_o h} \quad (8)$$

siendo \bar{M}_{ww} un peso molecular que se aproxima al promedio en peso. Por sustitución de los correspondientes valores se obtiene:

$$(r^{-2})^{\frac{1}{2}}_{ww} = \frac{1,1 \times 10^6 (1 - 0,913 \times 867)}{5,1 \times 0,58 \times 10^{-2} \times 6,06 \times 10^{23} \times 1,9 \times 10^{13}}$$

$$(r^{-2})^{\frac{1}{2}}_{ww} = 1,07 \times 10^{-5} \text{ cm.} = 1.070 \text{ \AA}$$

**V. ESTRUCTURA Y PESO MOLECULAR DE LOS COPOLIMEROS DE
BLOQUE POR DISPERSION DE LUZ**

1. Refractometría diferencial
 - a. Calibrado
 - b. Medida de incrementos de índice de refracción dn/dc
2. Dispersión de luz
 - a. Teoría para homopolímeros
 - b. Teoría para copolímeros de bloque
 - c. Turbidímetro fotoeléctrico
 - d. Longitud de onda real
 - e. Calibrado
 - f. Simetría de la envolvente de dispersión. Medidas de fluorescencia
3. Dispersión de luz en disolventes puros
 - a. Dependencia angular de la intensidad dispersada en varios disolvente
 - b. Medida de la intensidad reducida a 90°
4. Dispersión de luz en un poliestireno monodisperso
5. Dispersión de luz en el copolímero estireno-metacrilato de metilo
6. Dispersión de luz en el copolímero estireno-4-vinilpiridina

V. ESTRUCTURA Y PESO MOLECULAR DE LOS COPOLIMEROS DE BLOQUE **POR DISPERSION DE LUZ**

1. Refractometría diferencial

El valor del incremento de índice de refracción con respecto a la concentración de las disoluciones de los polímeros, es esencial para la determinación de los pesos moleculares de estos por dispersión de luz.

Dado que los índices de refracción de disolventes y disoluciones de polímeros a bajas concentraciones, difieren, generalmente, a partir de la tercera cifra decimal, es preciso utilizar un aparato de gran precisión para conocer el valor de las diferencias.

El refractómetro diferencial usado por nosotros, es un aparato Brice-Phoenix diseñado para la medida directa de la diferencia de índices de refracción entre una disolución diluida y un disolvente (76).

El límite de sensibilidad del instrumento es de 3×10^{-6} unidades de diferencia de índices de refracción, y el intervalo de diferencias de índices de refracción medibles, es de 0,01.

El aparato consta de las siguientes partes. Una lámpara de mercurio del tipo AH-3, que opera a 220V y 50 ciclos, equipada con filtros monocromáticos para aislar luz azul o

verde de longitud de onda 4360 Å y 5460 Å; un espejo aluminizado semitransparente que se encuentra situado en el camino del haz luminoso formando un ángulo de 45° con el eje óptico, que permite ver la luz de la lámpara de Hg o de otra lámpara que se encuentra fuera del aparato; una célula diferencia óptica, dividida en dos compartimentos que puede girar entre 0-180° y que está situada en el interior de una camisa metálica por la que circula un baño termostático; unas lentes de proyección, que proyectan la imagen de la rendija en el plano focal de un microscopio micrométrico, que va provisto de un hilo vertical, que se desplaza sobre una escala de 0-10 mm., mediante un tornillo micrométrico.

a) Calibrado

En el refractómetro diferencial las medidas se realizan de la siguiente manera.

Se comienza por lavar cuidadosamente la célula con disolvente puro, y mediante un cuentagotas se llenan ambos compartimentos con disolvente puro; se tapa la célula con papel de aluminio, con el fin que no se evapore el disolvente y se espera unos 10 minutos hasta que se haya termostatizado. Hay que indicar que la diferencia de temperatura entre ambos lados de la célula debe de ser menor de 0,01°C.

Transcurrido este tiempo, se hacen cuatro o cinco lecturas en la posición de 0° (d_1) y en la posición de 180° (d_2).

A continuación se vacía un compartimento de la célula y se llena con la disolución, realizando de nuevo las medidas en las posiciones d_1 y d_2 .

Se calcula el desplazamiento total, teniendo en cuenta que ($d_1 - d_2$) para el disolvente puede ser negativo o positivo.

$$\Delta d = (d_1 - d_2)_{\text{disoluc.}} - (d_1 - d_2)_{\text{disolv.}} \quad (9)$$

La diferencia entre los índices de refracción se calcula mediante la relación

$$\Delta n = K \Delta d \quad (10)$$

donde K es una constante de calibrado, que se determina a partir de las medidas realizadas en disoluciones de sacarosa, para las que se conocen los valores de los incrementos de índices de refracción.

Para determinar el valor de K se midieron cuatro concentraciones de sacarosa en agua, realizando dos llenados para cada concentración, y al menos cuatro medidas para cada llenado. Tanto los valores de las concentraciones como los resultados de las medidas realizadas se indican en las Tablas XXII y XXIII.

T A B L A XXII

Luz de lámpara de sodio

Temperatura: 20°C

Agua

Lectura nº	d ₁	d ₂
1	5,270	5,277
2	5,282	5,274
3	5,273	5,268
4	5,283	5,280
Valor medio	5,277	5,274

Disolución 2,000% en peso

	1 ^{er} llenado		2 ^a llenado	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	6,728	3,758	6,725	3,764
2	6,732	3,740	6,720	3,756
3	6,728	3,738	6,722	3,762
4	6,726	3,752	6,725	3,763
Valor medio	6,730	3,749	6,723	3,761

Disolución 4,000% en peso

	1 ^{er} llenado		2 ^a llenado	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	8,170	2,189	8,173	2,190
2	8,180	2,187	8,179	2,182
3	8,181	2,192	8,171	2,185
4	8,181	2,194	8,170	2,191
Valor medio	8,178	2,190	8,173	2,187

TABLA XXII (continuación)

Disolución 5,000% en peso

Lectura nº	1 ^{er} llenado		2º llenado	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	8,901	1,375	8,885	1,388
2	8,904	1,377	8,889	1,382
3	8,905	1,370	8,889	1,391
4	8,902	1,370	8,884	1,390
Valor medio	8,902	1,373	8,886	1,388

Disolución 6,000% en peso

	1 ^{er} llenado		2º llenado	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	9,632	0,562	9,632	0,555
2	9,620	0,557	9,620	0,551
3	9,615	0,561	9,615	0,551
4	9,627	0,558	9,627	0,554
Valor medio	9,624	0,558	9,623	0,553

A partir de estos valores y teniendo en cuenta la ecuación (9), tenemos que:

$$\Delta d_{2\%} = 2,972 - 0,003 = 2,969$$

$$\Delta d_{4\%} = 5,986 - 0,003 = 5,983$$

$$\Delta d_{5\%} = 7,509 - 0,003 = 7,506$$

$$\Delta d_{6\%} = 9,069 - 0,003 = 9,066$$

De los valores de n dados para estas soluciones a 20°C por Browne y Zerban (69) y aplicando la ecuación (10) se obtiene.

$$2\% \quad K = 2,89 \times 10^{-3} / 2,969 = 0,973 \times 10^{-3}$$

$$4\% \quad K = 5,81 \times 10^{-3} / 5,983 = 0,971 \times 10^{-3}$$

$$5\% \quad K = 7,28 \times 10^{-3} / 7,506 = 0,970 \times 10^{-3}$$

$$6\% \quad K = 8,77 \times 10^{-3} / 9,066 = 0,967 \times 10^{-3}$$

El valor medio de K a una longitud de onda de 5890 Å es $K_{5890} = 0,970 \times 10^{-3}$. Teniendo en cuenta la relación siguiente:

$$K_{4360} = K_{5890} (M_{5890} / M_{4360}) \quad (11)$$

siendo los valores de $M_{5890} = 1,510$ y $M_{4360} = 1,506$, dados ambos por la casa constructora del aparato, se deduce que

$$K_{4360} = 0,973 \times 10^{-3}$$

Asimismo, el aparato se calibró a una temperatura de 28°C usando disoluciones de sacarosa de la misma concentración en peso que en el apartado anterior.

T A B L A XXIII

Luz de lámpara de sodio

Temperatura: 28°C

Disolución 2,000% en peso

lectura nº	1 ^{er} llenado		2º llenado	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	6,749	3,782	6,772	3,787
2	6,750	3,788	6,779	3,795
3	6,752	3,782	6,774	3,799
4	6,750	3,784	6,775	3,800
Valor medio	6,750	3,784	6,775	3,798

Disolución 4,000% en peso

	1 ^{er} llenado		2º llenado	
	n ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	8,179	2,286	8,200	2,252
2	8,178	2,284	8,200	2,259
3	8,178	2,284	8,200	2,257
4	8,178	2,286	8,200	2,252
Valor medio	8,178	2,285	8,200	2,255

Disolución 5,000% en peso

	1 ^{er} llenado		2º llenado	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	8,900	1,452	8,900	1,448
2	8,903	1,456	8,900	1,453
3	8,908	1,450	8,902	1,455
4	8,910	1,455	8,898	1,452
Valor medio	8,905	1,453	8,900	1,452

TABLA XXIII (continuación)

Disolución 6,000% en peso

Lectura nº	1 ^{er} llenado		2 ^a llenado	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	9,610	0,632	9,610	0,640
2	9,614	0,640	9,600	0,638
3	9,616	0,638	9,608	0,636
4	9,615	0,640	9,600	0,638
Valor medio	9,613	0,638	9,602	0,638

- - - - -

Teniendo en cuenta la ecuación (10) y a partir de los valores dados para Δn (69) tenemos:

$$2\% \quad K = 0,967 \times 10^{-3}$$

$$4\% \quad K = 0,974 \times 10^{-3}$$

$$5\% \quad K = 0,969 \times 10^{-3}$$

$$6\% \quad K = 0,970 \times 10^{-3}$$

El valor medio de K a 28°C y una longitud de onda de 5890 Å es:

$$K_{5890} = 0,970 \times 10^{-3}$$

Teniendo en cuenta la relación (11) se obtiene

$$K_{4358} = 0,973 \times 10^{-3}$$

Según lo anterior, la constante del aparato tiene el mismo valor dentro del error experimental, en el intervalo de temperatura comprendido entre 20-28°C.

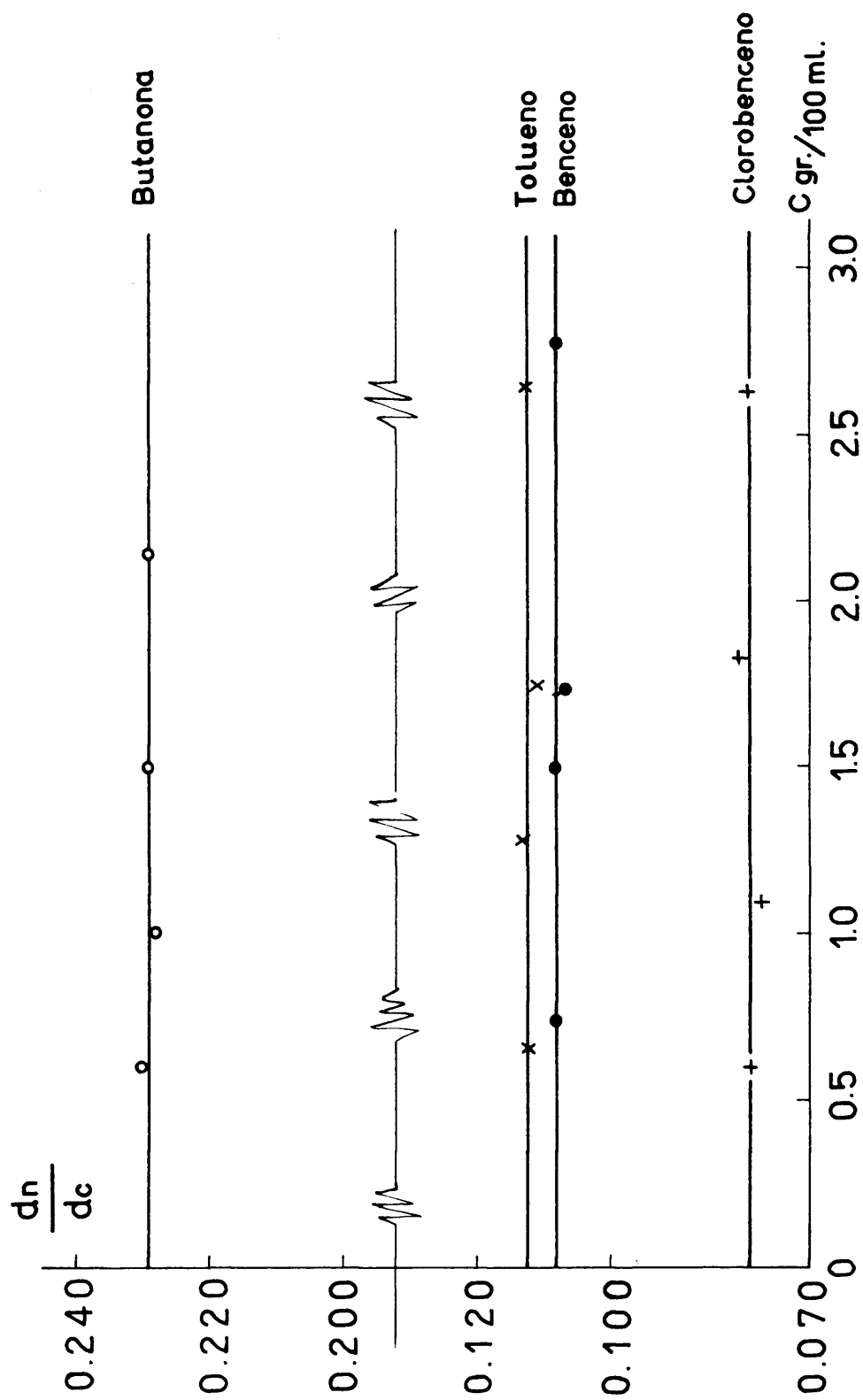


Fig.24 $\frac{dn}{dc}$ vs. C del poliestireno en butanona, tolueno, benceno y clorobenceno

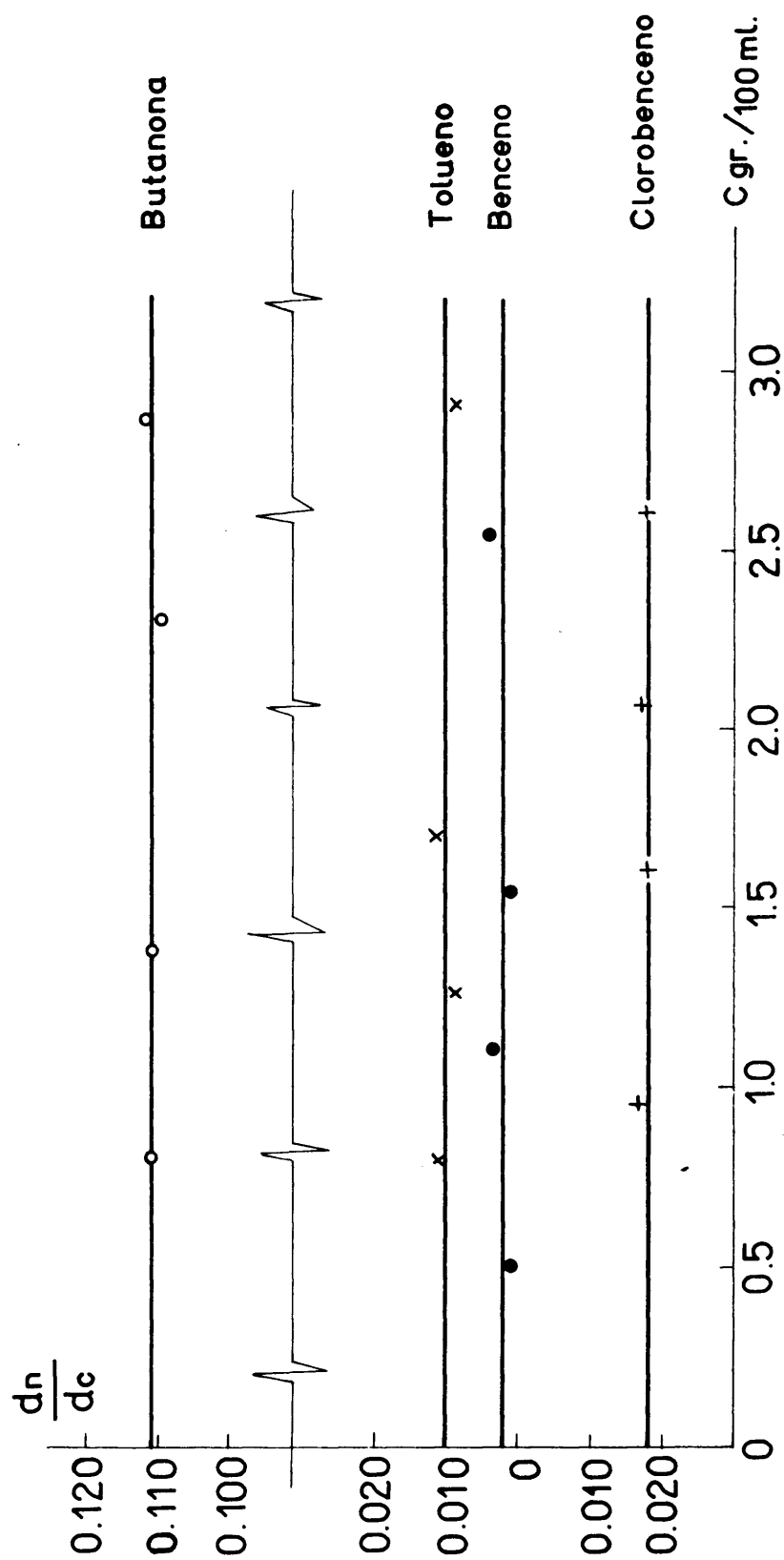


Fig.25 $\frac{dn}{dc}$ vs.C del polimetacrilato de metilo en butanona, tolueno, benceno, clorobenceno

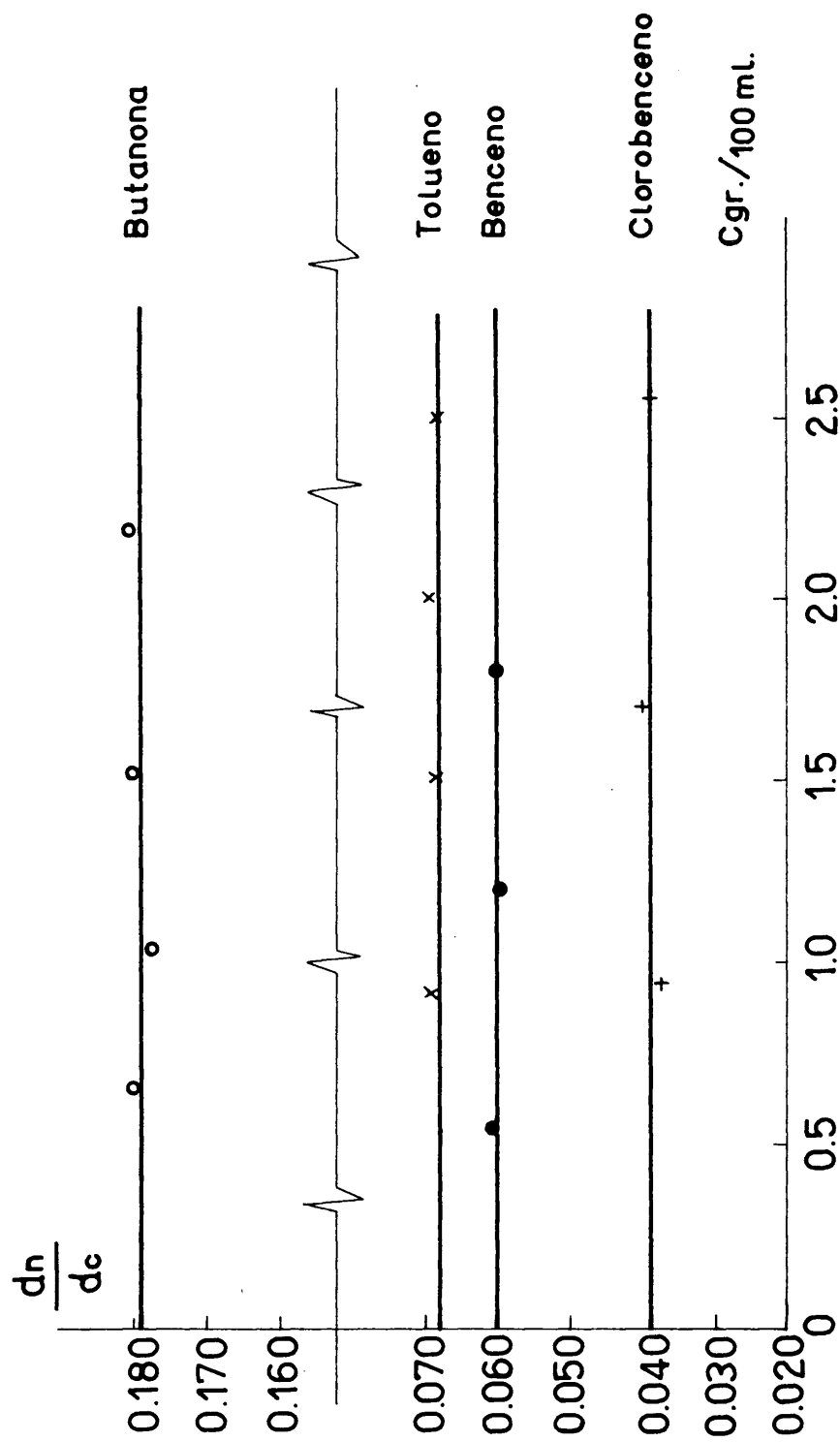


Fig 26 $\frac{dn}{dc}$ vs. C del copolímero estireno - metacrilato de metilo en butanona .tolueno y clorobenceno

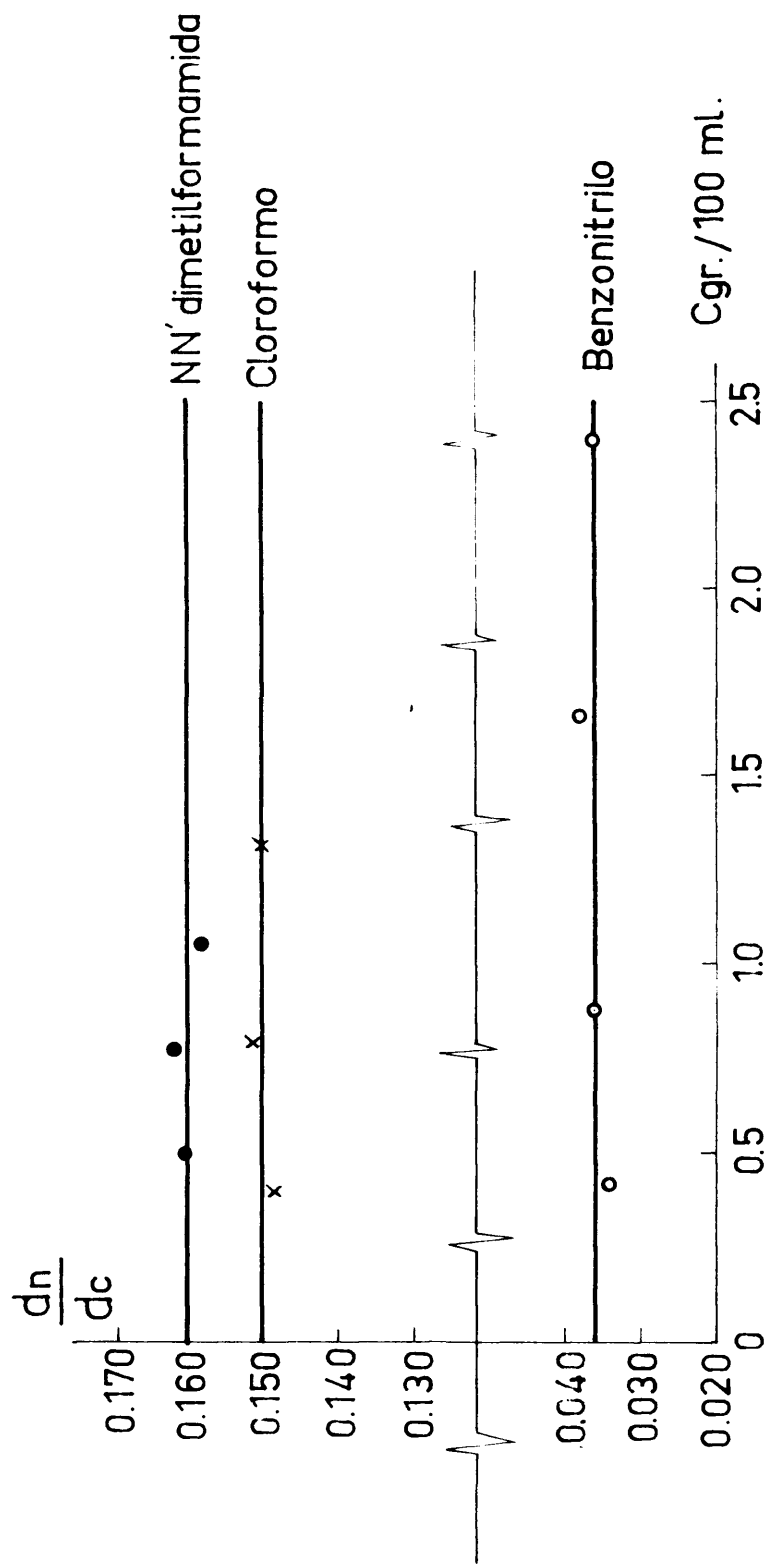


Fig.27 $\frac{dn}{dc}$ vs. C de poli-4-vinilpiridina en NN' dimetilformamida, cloroformo y benzonitrilo

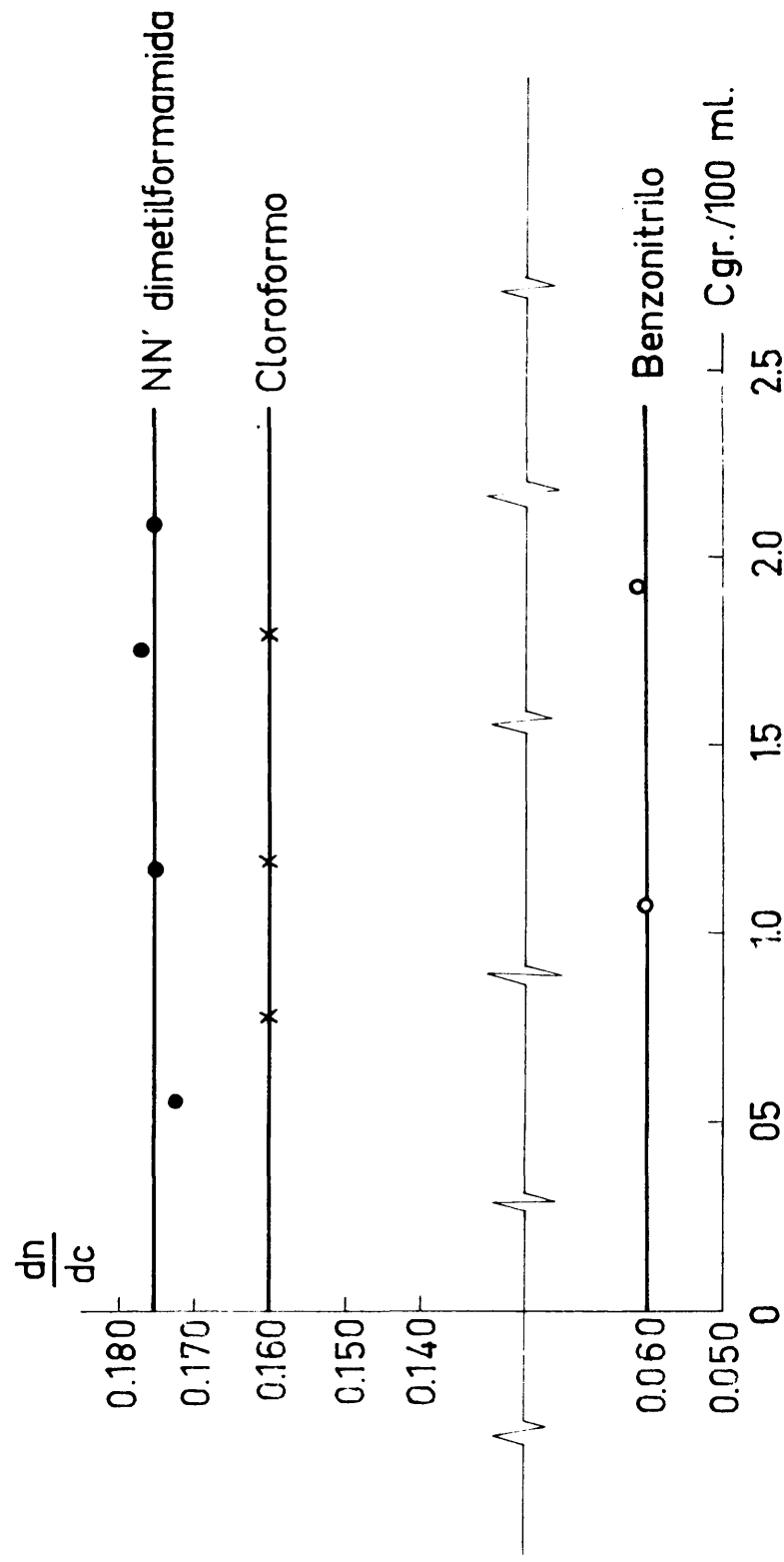


Fig.28 $\frac{dn}{dc}$ vs. C del poliestireno en NN' dimetilformamida, cloroformo y benzonitrilo

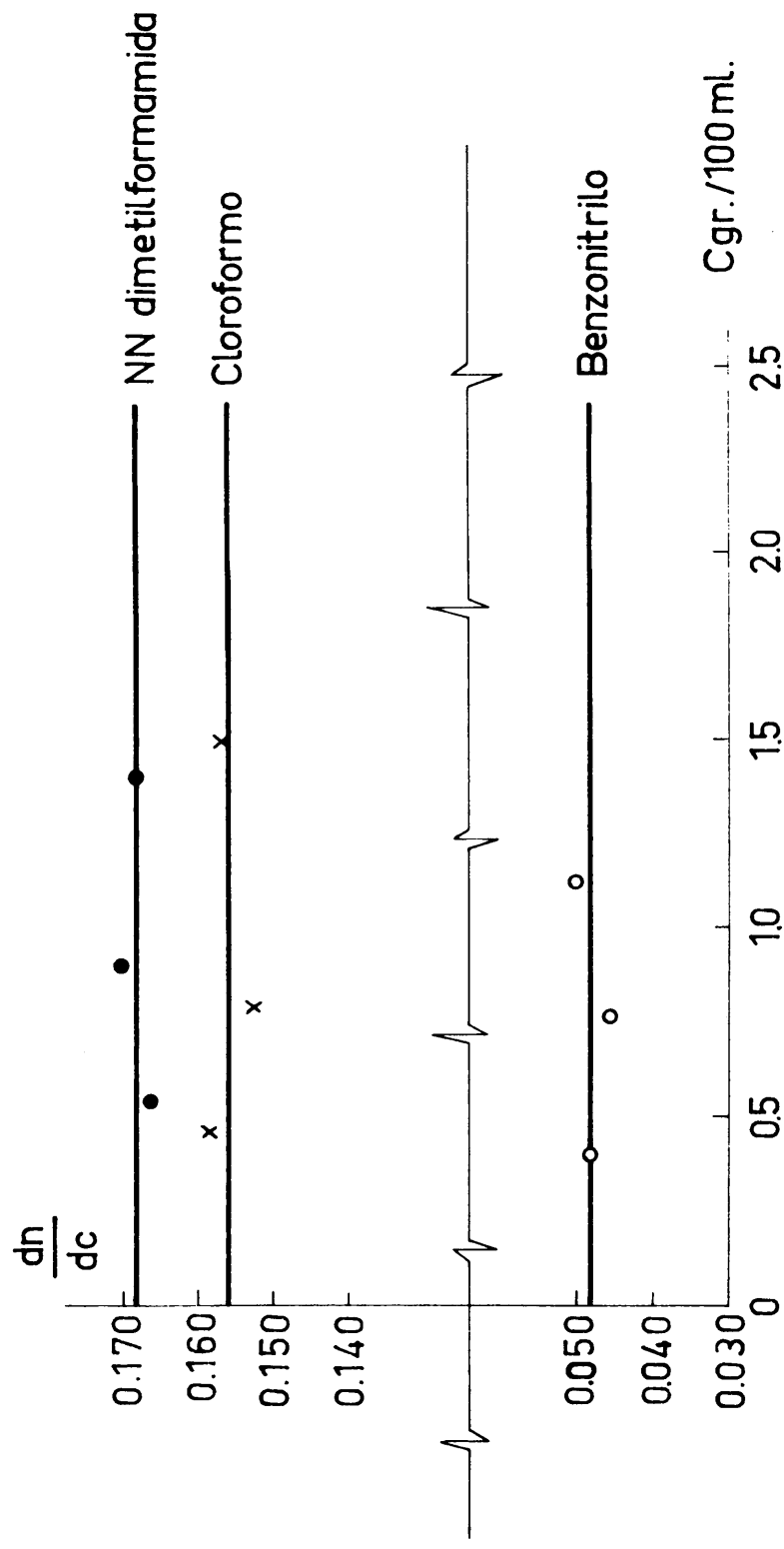


Fig29 $\frac{dn}{dc}$ v.s.C del copolimero estireno-4-vinilpiridina en NN' dimetilformamida, cloroformo y benzonitrilo

b) Medida de incrementos de índice de refracción, dn/dc

Se midieron los incrementos de índice de refracción con respecto a la concentración, de los siguientes homopolímeros: poliestireno, polimetacrilato de metilo y poli-4-vinilpiridina en los disolventes que se indican en las tablas que más abajo se muestran.

Asimismo, se midieron los dn/dc de los copolímeros estireno-metacrilato de metilo y estireno-4-vinilpiridina en los mismos disolventes que se usaron para sus homopolímeros.

En todos los casos, la dependencia del dn/dc con respecto a la concentración fue nula, al menos en el intervalo medido, como puede verse en las figuras (24, 25, 26, 27, 28, 29).

Las medidas se realizaron en una manera análoga a la que se describió en el calibrado. Se utilizó luz azul de 4358 Å para todas las medidas y una temperatura de 25°.

T A B L A XXIV

<u>Poliestireno en butanona</u>					Valor medio
dn/dc (ml/gr)	0,228	0,226	0,232	0,230	0,229
C(gr/100 ml)	0,6012	1,1075	1,5243	2,1402	
<u>Poliestireno en tolueno</u>					Valor medio
dn/dc (ml/gr)	0,111	0,116	0,109	0,112	0,112
C(gr/100 ml)	0,6400	1,2856	1,7423	2,6411	

TABLA XXIV (continuación)

<u>Poliestireno en benceno</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,108	0,105	0,108	0,108	0,108
C(gr/100 ml)	0,7417	1,5030	1,7436	2,7885	
<u>Poliestireno en clorobenceno</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,079	0,074	0,085	0,078	0,079
C(gr/100 ml)	0,6000	1,1214	1,8273	2,6215	
<u>Poliestireno en N N'dimetilformamida</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,170	0,175	0,179		0,175
C(gr/100 ml)	0,5413	1,1867	1,7665		
<u>Poliestireno en cloroformo</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,160	0,161	0,160		0,161
C(gr/100 ml)	0,7816	1,2530	1,8749		
<u>Poliestireno en benzonitrilo</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,062	0,056			0,060
C(gr/100 ml)	1,0495	1,9274			
<u>Polimetacrilato de metilo en butanona</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,111	0,112	0,110	0,111	0,111
C(gr/100 ml)	0,7010	1,3803	2,3016	2,8430	
<u>Polimetacrilato de metilo en tolueno</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,011	0,008	0,012	0,009	0,010
C(gr/100 ml)	0,8013	1,2473	1,7103	2,9313	

TABLA XXIV (continuación)

<u>Polimetacrilato de metilo en benceno</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,001	0,004	0,003	0,001	0,002
C(gr/100 ml)	0,5031	1,1183	1,5417	2,5209	
<u>Polimetacrilato de metilo en clorobenceno</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	-0,022	-0,018	-0,018	-0,018	-0,018
C(gr/100 ml)	0,9410	1,6005	2,0411	2,6097	
<u>Poli-4-vinilpiridina en NN'-dimetilformamida</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,160	0,161	0,158		0,160
C(gr/100 ml)	0,5000	0,7831	1,0402		
<u>Poli-4-vinilpiridina en cloroformo</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,153	0,146	0,150		0,150
C(gr/100 ml)	0,4011	0,6998	1,3387		
<u>Poli-4-vinilpiridina en benzonitrilo</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,039	0,034	0,035		0,035
C(gr/100 ml)	0,4200	0,8790	1,645		
<u>Copolímero estireno-metacrilato en butanona</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,183	0,177	0,181	0,175	0,179
C(gr/100 ml)	0,6611	1,0510	1,5143	2,1997	
<u>Copolímero estireno-metacrilato en tolueno</u>					Valor medio
dn/dc(ml/gr)	0,072	0,068	0,066	0,067	0,068
C(gr/100 ml)	0,9000	1,4987	2,0103	2,5082	

TABLA XXIV (continuación)

Copolímero estireno-metacrilato en benceno **Valor medio**

dn/dc (ml/gr) 0,063 0,058 0,060 0,060

C(gr/100 ml) 0,5387 1,2016 1,7101

Copolímero estireno-metacrilato en clorobenceno **Valor medio**

dn/dc (ml/gr) 0,037 0,039 0,039 0,039

C(gr/100 ml) 0,8589 1,7114 2,5610

Copolímero estireno-4-vinilpiridina en D.M.F. **Valor medio**

dn/dc (ml/gr) 0,165 0,173 0,169 0,169

C(gr/100 ml) 0,5158 0,9143 1,3798

Copolímero estireno-4-vinilpiridina en cloroformo **Valor medio**

dn/dc (ml/gr) 0,160 0,152 0,157 0,156

C(gr/100 ml) 0,4705 0,8010 1,5491

Copolímero estireno-4-vinilpiridina en benzonitrilo **Valor medio**

dn/dc (ml/gr) 0,048 0,046 0,054 0,050

C(gr/100 ml) 0,3980 0,7813 1,1087

2. Dispersión de luz

a) Teoría para homopolímeros

Puesto que todos los polímeros son mezclas de macromoléculas de diferentes tamaños, los pesos moleculares son siempre valores medios, dependiendo el tipo de esta media del método usado en su determinación. Así, el método osmótico nos da el promedio en número, que depende del número de partículas presentes, y está determinado por la relación de moléculas grandes y pequeñas, especialmente por éstas, mientras que el promedio en peso está determinado, principalmente, por la proporción de alto peso molecular presente en la muestra, sin que apenas tenga influencia sobre él la presencia de cantidades apreciables de material de bajo peso molecular.

Para la determinación de los promedios en peso de los polímeros, se ha utilizado la técnica de dispersión de luz. Este método permite determinar en forma absoluta el pese molecular promedio en peso de polímeros en disolución.

Hace veinte años, Debye adaptó la técnica de dispersión de luz al estudio de altos polímeros (58) (59).

Sobre la misma época, esta técnica fue desarrollada por otros. Hoy en día, la técnica de dispersión de luz es uno de los métodos más útiles en la determinación de pesos moleculares, tamaño y configuración de altos polímeros (60) (61).

Ha sido demostrado por Debye que la turbidez de disoluciones de polímeros τ , está relacionada con el peso molecular promedio en peso, M_w , por la expresión

$$Hc/\tau = 1/M_w + 2Bc \quad (11)$$

en la que

$$H = \frac{32 \pi^3 n_0^2 (dn/dc)^2}{3 \lambda^4 N} \quad (12)$$

siendo c = concentración en grs/ml.

λ = longitud de onda de la luz incidente

N = Número de Avogadro

n_0 = índice de refracción del disolvente

$dn/dc = (n - n_0)/c$ para disoluciones diluidas.

Si cualquier dimensión lineal de la molécula se aproxima en magnitud a la longitud de onda de la luz incidente, la luz dispersada muestra un patrón de interferencia que es característico del tamaño y forma de la partícula y cuya intensidad depende del ángulo de observación. En general, la forma media de la molécula puede ser adaptada a tres modelos teóricos distintos: varilla rígida, ovillo al azar y esfera. En los tres casos, la intensidad de luz dispersada depende del ángulo de incidencia de rayo luminoso y de la

extensión molecular media de la partícula. Esa intensidad se mide a diferentes ángulos, habiéndose elegido dos ángulos simétricos con relación a 90° , y llamándose coeficiente de disimetría, "z", a la relación de las intensidades dispersadas hacia atrás y hacia delante.

Como las macromoléculas presenta una gran disimetría, aumentando la dispersión desde 135° (hacia atrás) hasta 45° (hacia delante) el valor medio a 90° vendrá afectado por la interferencia destructiva, siendo menor de lo que debería ser, en ausencia de interferencias destructivas, y obligando a introducir un factor de corrección.

Zimm ha propuesto utilizar el inverso del "factor de partícula" con lo que se obtiene

$$Kc/R_\theta = 1/M_w P(\theta) + 2Bc \quad (13)$$

siendo R_θ la intensidad reducida para el ángulo θ , proporcional a la turbidez.

El factor $P(\theta)$ viene definido por la relación

$$P(\theta) = R(\theta)/R^0(\theta) \quad (14)$$

siendo $R^0(\theta)$ la relación de Rayleigh que se observaría en ausencia de interferencia.

El factor $P(\theta)$ es la unidad, por definición, para $\theta = 0$.

Para los demás ángulos, ha de ser calculado en términos de θ y una dimensión característica de la partícula dispersante, obligando a hacer suposiciones en cuanto a la forma de la misma.

Esta necesidad de prefijar modelos teóricos, ha llevado a Zimm (62) a poner en práctica un nuevo método de extrapolación a $c=0$ y $\theta=0$ en una gráfica Kc/R_θ vs. $\sin^2 \theta/2 + Kc$; el valor extrapolado de $(Kc/R_\theta)_{c=0, \theta=0}$ es igual al

inverso del peso molecular, puesto que en este caso

$$P(\theta) = 1.$$

b) Teoría para copolímeros

Hasta ahora, nos hemos referido al caso de homopolímeros pero, para el caso de los copolímeros de bloque existen algunas significantes diferencias.

En el año 1952, Tremblay, Rinfret y Rivest (63) señalaron que el peso molecular obtenido por dispersión de luz para una muestra de G.R.-S. variaba con el índice de refracción del disolvente y sugirieron que esto podía ser debido a heterogeneidades en su muestra particular.

La justificación teórica de este hecho experimental la dieron tres años más tarde Stockmayer y otros (64).

Basado en el trabajo de este último, Benoit desarrolló unas ecuaciones similares (65) (66) (67) (68).

En la deducción de las ecuaciones entre la relación de Rayleigh y el peso molecular se supone que el incremento de índice de refracción de los copolímeros es suma de los dos incrementos de índice de refracción de los homopolímeros. De acuerdo con esto, si C_A es la concentración del polímero A y C_B la concentración del polímero B en el copolímero, el índice de refracción de una solución de este copolímero (o mezcla de homopolímeros) tomará el valor:

$$n = n_0 + (dn/dc)_A C_A + (dn/dc)_B C_B \quad (15)$$

siendo n_0 el índice de refracción del disolvente puro.

Si llamamos $v_A = (dn/dc)_A$; $v_B = (dn/dc)_B$, $v = (dn/dc)$ y ordenamos términos en la ecuación anterior, tenemos que

$$v_A = X_A v_A + (1 - X_A) v_B \quad (16)$$

siendo $X_A = C_A / (C_A + C_B)$ fracción en peso del componente A.

De acuerdo con la teoría clásica de dispersión de luz, el incremento de dispersión debido al soluto de masa M viene dado por

$$R = K' v^2 C M \quad (17)$$

siendo

$$K' = 2 \pi^2 n_0 / \lambda^4 N_0$$

Si se considera una disolución de copolímero que puede tener polidispersidad de composición de cadena, además de polidispersidad de peso molecular, y suponiendo aditividad de intensidades dispersadas de diferentes elementos dispersores, la ecuación (17) se puede poner en la forma

$$R = K' \sum v_i^2 C_i M_i \quad (18)$$

siendo C_i la concentración de moléculas de masa M_i y composición X_i . La intensidad de luz dispersada que se mide viene dada por

$$R = K' \sum v^2 C M_{ap.} \quad (19)$$

siendo $M_{ap.}$ el peso molecular que se obtiene de los datos por el método usual de extrapolación a concentración cero.

Si se igualan las intensidades dadas por las ecuaciones (18) y (19), el peso molecular tomará el valor

$$M_{ap.} = \sum v_i^2 C_i M_i / v^2 C = (1/v^2) \sum v_i^2 w_i M_i \quad (20)$$

siendo w_i la concentración relativa (fracción en peso) de moléculas de composición X_i .

La ecuación (20) define el peso molecular que se obtiene experimentalmente para un polímero en el que las

especies de los componentes moleculares pueden exhibir diferentes incrementos de índices de refracción en un solo disolvente. A este peso molecular nos referiremos de aquí en adelante, como peso molecular aparente.

La importancia de la ecuación (20) puede demostrarse mejor desarrollando la suma para casos específicos en los cuales puede aplicarse. El más importante de éstos, desde el punto de vista de la presente investigación, es el copolímero de composición de cadena heterogénea.

Si $v_1 \neq v$ la ecuación (20) puede ponerse en una forma más útil sustituyendo v_1 por su valor dado en la ecuación (16) e introduciendo las siguientes igualdades.

$$\sum w_i M_i = \bar{M}_w; \sum w_i M_i X_i^2 = K_o M_A; \sum w_i M_i (1-X_i)^2 = (1-X_o) M_B$$

\bar{M}_w es el peso molecular promedio en peso del copolímero, M_A y M_B se definen como los pesos moleculares promedios en peso de las partes del copolímero formado de monómero A y B respectivamente, y X_o es la fracción media en peso del componente A.

$$M_{ap} = \frac{v_A v_B}{v^2} \bar{M}_w + \frac{v_A (v_A - v_B)}{v^2} X_o M_A + \frac{v_B (v_B - v_A)}{v^2} (1-X_o) M_B \quad (21)$$

La ecuación anterior muestra que si el copolímero es

de composición de cadena heterogénea, el peso molecular de la muestra dada, obtenido de los datos de dispersión de luz, dependerá del índice de refracción del disolvente y, como se verá más tarde, esta dependencia está relacionada con el grado de heterogeneidad. Es, por tanto, muy posible, obtener un peso molecular aparente infinitamente alto cuando el incremento de índice de refracción medio es cero, lo que depende de la heterogeneidad de composición química de la muestra.

A partir de medidas en tres disolventes será posible, en principio, calcular los tres parámetros M_A , M_B y M_w . Mediante tres medidas es también posible obtener información sobre el grado de heterogeneidad de composición del copolímero.

A partir de la ecuación (21) puede deducirse la siguiente relación

$$M_{ap.} = M_w + 2P(\bar{v}_A - \bar{v}_B / \bar{v}) + Q(\bar{v}_A - \bar{v}_B / \bar{v})^2 \quad (22)$$

en la que P y Q vienen dados por:

$$P = \sum w_i M_i dX_i$$

$$Q = \sum w_i M_i dX_i^2$$

siendo dX_i la desviación en la composición de las moléculas de tipo i de la composición media X_0 .

Según la ecuación (22) si M_{ap} se representa frente a $(v_A - v_B/v)$, que varía con el índice de refracción del disolvente, los puntos deben describir una parábola, de la cual los valores de los parámetros M_w , P y Q pueden calcularse.

Los parámetros P y Q variarán entre los siguientes límites

$$- X_0 M_w \leq P \leq (1 - X_0) M_w$$

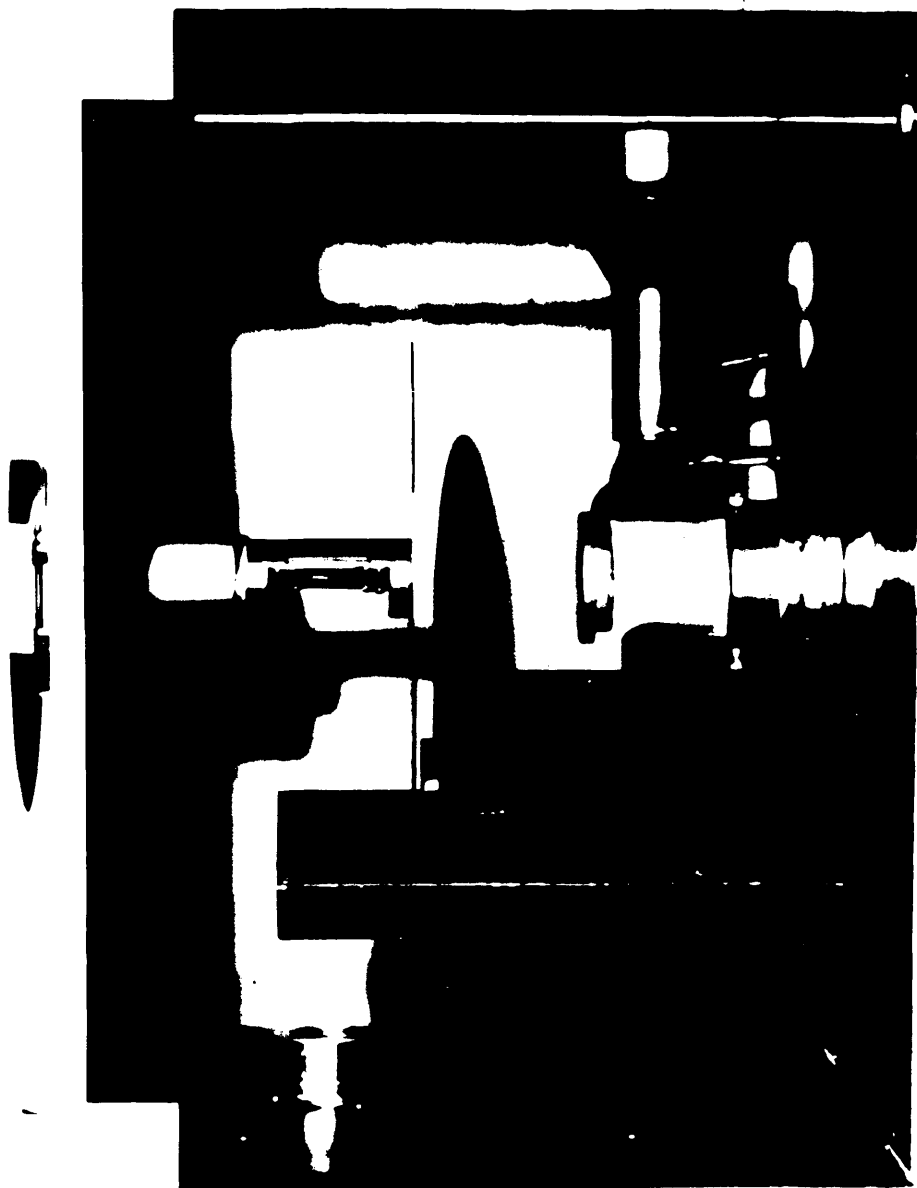
$$0 < Q \leq M_w [1 - X_0(1 - X_0)]$$

Si el copolímero es monodisperso en masa, o si la distribución de composición es independiente del peso molecular, la ecuación (22) se simplifica, puesto que, bajo tales condiciones $P=0$ y Q sólo puede tomar los valores entre cero y $X_0(1 - X_0)M_w$.

El parámetro Q/M_w para un copolímero específico puede definirse como una medida cuantitativa de la polidispersidad de composición de cadena.

La relación Q/M_w , determinada gráficamente o por cálculo directo, al máximo valor posible, $X_0(1 - X_0)$, parece ser un índice conveniente de la polidispersidad en composición de cadena, que puede usarse como un parámetro adicional para caracterizar copolímeros.





Para el cálculo del peso molecular de los componentes del copolímero puede deducirse la siguiente relación

$$M_{ap.} = (v_A^2/v)M_A X_0 + (v_B^2/v^2)M_B(1-X_0) + 2(v_A v_B/v^2)M_{AB} \quad (23)$$

en la que M_{AB} viene definido por

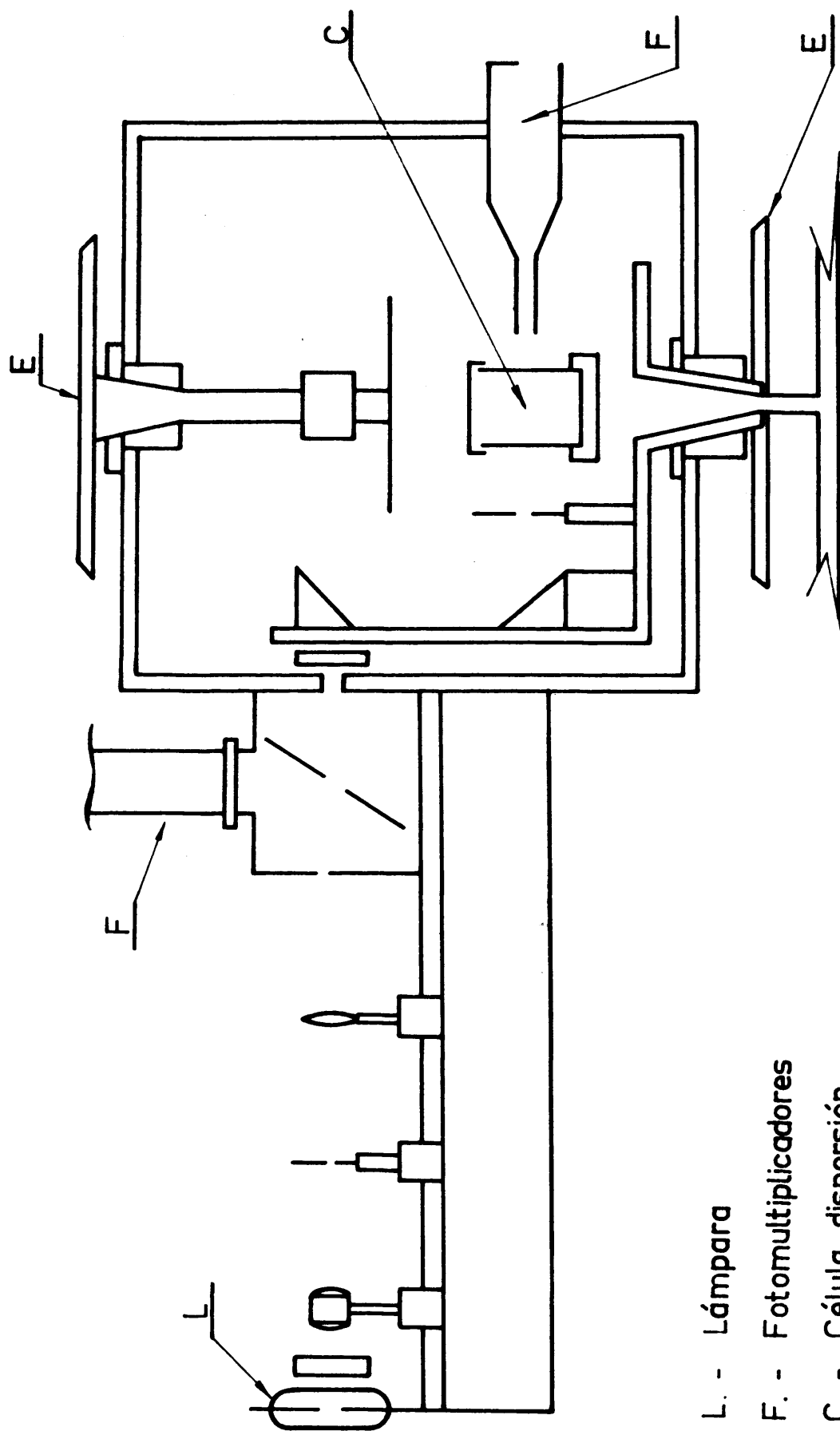
$$M_{AB} = \sum v_i M_i X_i (1-X_i)$$

c) Turbidímetro fotoeléctrico

Para las medidas de turbidez, hemos utilizado un turbidímetro fotoeléctrico absoluto, modelo Peaker - P.C.L., en el que los fotomultiplicadores son fijos y el rayo de luz incidente sobre la célula de dispersión puede desplazarse mediante un adecuado sistema de espejos, permaneciendo invariable la posición de la célula.

Este modelo ha sido descrito por sus autores (70) y el esquema esencial del mismo está indicado en la figura (30).

La lámpara de mercurio que inicialmente tenía el aparato, así como el circuito de alimentación se modificaron. Con el sistema descrito a continuación se consigue una completa eliminación de las fluctuaciones de intensidad luminosa debidas al "hot spot jumping".



- L. - Lámpara
- F. - Fotomultiplicadores
- C. - Célula dispersión
- E. - Escalas

Fig.30

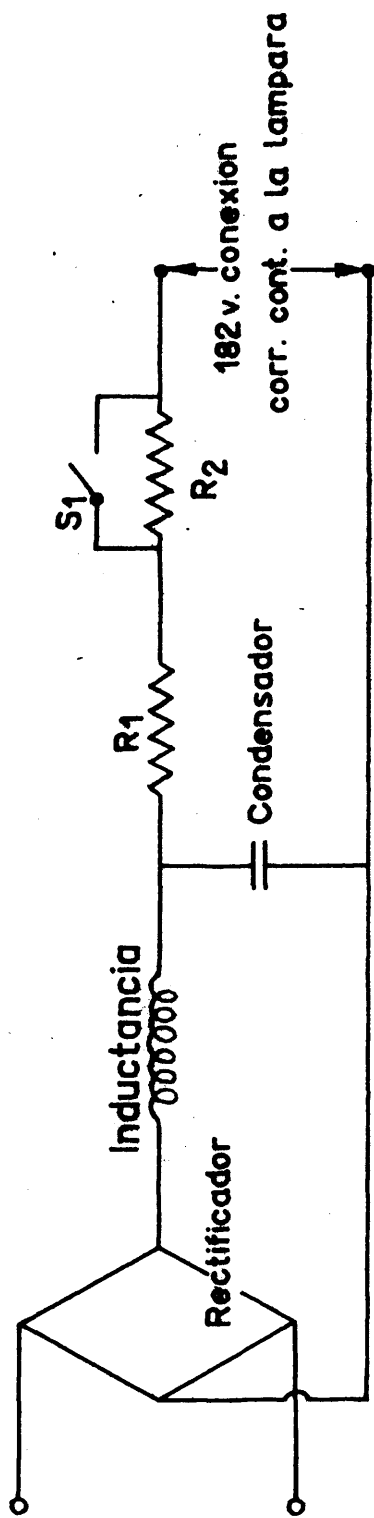


Fig31 Circuito de alimentación y estabilización de la lámpara

Las características de la lámpara utilizada son las siguientes:

Wattios	250 w.
Voltios a la entrada	200-250 c.a. o c.e.
Voltios con que trabaja la lámpara	60 - 75 v.
Corriente con que trabaja la lámpara	3,7-4,6 amperios
Corriente de encendido	4,0-5,0 amperios

La alimentación de la lámpara es en corriente rectificada y, con objeto de transformar la corriente alterna en continua y de suministrar a la lámpara la intensidad de corriente necesaria para su funcionamiento, se montó el circuito dado en la figura (31).

El rectificador es de selenio. Otros detalles del circuito son los siguientes:

Voltaje a la entrada	230 V. corriente alterna 50 c.
Condensador	300 F 8% aplanamiento
Resistencias	R_1 30 ohmios
	R_2 5 ohmios

Se conecta S_1 al comienzo del encendido de la lámpara y se desconecta cuando el voltaje de la lámpara es superior a 30 v. Para encender la lámpara es necesario utilizar una conexión que la cortocircuite durante décimas de segundo, o un transformador tesla,

Con el objeto de reducir la luz extraña producida a la salida del rayo luminoso de la célula de dispersión, se colocó un cono cilíndrico, pintado de negro, inmediatamente detrás de la célula en el brazo giratorio del sistema de espejos. La posición del cono varía con el ángulo, por consiguiente.

d) Longitud de onda real

Examinando el espectro de emisión de la lámpara de mercurio Mazda utilizada, se encontró que las líneas transmitidas eran 4358 Å, 4076 Å, 4047 Å. Las intensidades de estas líneas están en la proporción 2,1,1. La transmisión del filtro a 4358 Å es de dos veces el valor para las otras longitudes de onda.

Según esto, la composición del rayo luminoso es de 66% de luz a 4358 Å, 17% a 4076 Å y 17% a 4047 Å.

Si se considera el filtro como monocromático, para la longitud de onda de 4358 Å, se introduciría un error del 10% en el cálculo del peso molecular, como fácilmente se puede comprobar considerando que la intensidad reducida a ángulo cero es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda.

$$R_0 = (2\pi^2 n^2 / \lambda^4 N_0) (dn/dc)^2 C M_w \quad (24)$$

Así, la intensidad reducida total debida a tres longitudes de onda λ_1 , λ_2 , y λ_3 en el rayo incidente viene dada por:

$$R_0 = 2\pi^2 n^2 / N_0 (dn/dc)^2 C M_w \left[1/\lambda_1^4 + 1/\lambda_2^4 + 1/\lambda_3^4 \right] \quad (25)$$

La longitud de onda media que ha de usarse en el cálculo de los pesos moleculares es λ_M .

$$6/\lambda_M^4 = 4/\lambda_1^4 + 1/\lambda_2^4 + 1/\lambda_3^4 \quad (26)$$

Usando los valores de λ dados anteriormente, se obtiene para λ_M un valor de 4240 Å.

Para conseguir un haz luminoso monocromático de 4358 Å se colocó en el camino del rayo luminoso una cubeta con ventanas de cuarzo conteniendo una disolución acuosa saturada de nitrito sódico, la cual corta todas las longitudes de onda por debajo de 4200 Å (71).

e) Calibrado

Para el calibrado del aparato se utilizó una superficie reflectante de óxido de magnesio (reflectividad difusa a 4358 Å = 97%) en conjunción con dos filtros neutros de densidad calibrados (factor de transmisión del conjunto a

4358 Å = 0,96%). Per otra parte, la constante del aparato viene dada por

$$C = \left[R \cos(\pi/4) / \pi h \right] (B'_1/B_1) (S'_1/S_1) \quad (27)$$

En la que

R = reflectividad difusa en la superficie de calibrado

h = anchura del rayo incidente

S'_1 = área del diafragma frontal en el calibrado

S_1 = área del diafragma frontal en las medidas

B_1 = distancia entre la apertura frontal y trasera en las medidas

B'_1 = distancia entre la apertura frontal y trasera en el calibrado

En las medidas realizadas, B_1 y B'_1 eran iguales; h, S_1 y S'_1 se midieron con un catetómetro de precisión.

-h = 0,430 cm; S_1 = 0,548 cm (φ); S'_1 = 0,628 cm (φ)-.

El valor de C fue de 3,59 x 10⁻² en todas las medidas realizadas.

El óxido de magnesio depositado sobre la placa reflectante debe tener, por lo menos un espesor de 1 mm. ya que es algo transparente a la luz. Un cuidado especial debe tenerse, al objeto de que la placa reflectante esté en una perfecta posición vertical, pues de lo contrario, el valor de la intensidad de calibrado sería inferior al verdadero.

El montaje de la placa reflectante de óxido de magnesio es el siguiente. Sobre el eje del aparato se colocó una base cilíndrica prevista de una muesca y un tornillo que la sujeta al eje en una posición fija. Sobre esta base, en la muesca, y en el eje del aparato se colocó la placa reflectante. Se ajustó la posición del sistema de espejos para que el rayo luminoso pase a través del eje del aparato formando un ángulo de 45° con respecto al eje del fotómetro. A continuación, se giran la base y la placa hasta que ésta justamente toca en toda su superficie al rayo luminoso, en esta posición se fija la base mediante el tornillo prisionero al eje del aparato.

De esta manera, y con ayuda de la muesca que va en la base, la posición de la placa reflectante es siempre reproducible y correcta.

f) Simetría de la envolvente de dispersión. Medidas de Fluorescencia

Ciertas sustancias fluorescentes, tal como la fluoresceína, absorben radiación de longitud de onda 4358 \AA y emiten luz de longitud de onda de 5000 \AA .

En disolución diluida, la intensidad de fluorescencia es independiente del ángulo de observación. Tal disolución

se usó para comprobar la simetría de dispersión del aparato. Particularmente, la validez del factor $1/\sin \theta$ en la ecuación siguiente (72):

$$\frac{I_{\theta}}{I_{90}} = \frac{1}{\sin \theta} \left[1 + \frac{1 - \rho_u}{1 + \rho_u} \cos^2 \theta \right] \quad (28)$$

Siendo ρ_u el factor de despolarización de la disolución. En el caso de la fluoresceína como $\rho_u = 1,0$, la relación anterior se convierte en (72) (73):

$$I_{\theta}/I_{90} = 1/\sin \theta$$

Se utilizó una disolución de fluoresceína en agua ligeramente alcalina (NaOH), de concentración inferior a 10^{-4} molar. Se filtró a través de una placa de porosidad nº 5. Se colocó en el camino de la luz dispersada un filtro amarillo Kodak, cuya transmisión a 4358 \AA es nula, al objeto de que la luz que llegue al fototubo sea únicamente la debida a la fluoresceína.

En la Tabla XXV y figura 32 se dan los valores medios de cinco medidas de la relación de $(I_{\text{disp.}} \sin \theta / I_0)$ entre 135º y 45º, viéndose que este valor es constante, dentro del error experimental.

T A B L A XXV

Angulo (θ)	$I_{disp.}/I_0$	$(I_{disp. \text{ sen } \theta})/(I_0 I_{90})$
135	0,147	99,9
120	0,119	99,0
110	0,111	100,3
100	0,104	100,0
90	0,104	100,0
80	0,105	99,4
70	0,110	99,4
60	0,121	100,0
50	0,139	101,6
45	0,146	99,2

3. Dispersión de luz en disolventes puros

a) Dependencia angular de la intensidad dispersada en varios disolventes

La variación angular de la intensidad para un disolvente puro o una disolución de pequeñas moléculas obedece la ley de $(1 + \cos^2 \theta)$ para luz incidente no polarizada, supuesto que no hay despolarización. Es así posible realizar

una comprobación del funcionamiento del aparato con sistemas que tienen un coeficiente de disimetría unidad, midiendo las intensidades dispersadas a distintos ángulos y comprobando que sus valores cumplen la relación (28).

Los disolventes puros tienen la desventaja de que, puesto que los valores de las intensidades dispersadas son relativamente bajos, el efecto de la luz extraña puede ser muy importante, sobre todo para ángulos pequeños.

Se midió la variación angular de la intensidad para los siguientes disolventes puros: benceno, tolueno, tetracloruro de carbono y sulfuro de carbono. Los resultados experimentales junto al valor teórico, se indican en las Tablas XXVI, XXVII, XXVIII y XXIX y en la figura (32). El valor que se ha tomado para el factor de despolarización es el valor medio de los dados en cada caso en la excelente revisión de J.P. Kratochvil y otros (74).

Se tomó para el benceno $\rho_u = 0,43$, tolueno $\rho_u = 0,50$, tetracloruro de carbono $\rho_u = 0,05$, sulfuro de carbono $\rho_u = 0,66$.

Como puede verse en las tablas, la concordancia entre el valor experimental y el teórico es muy aceptable.

I

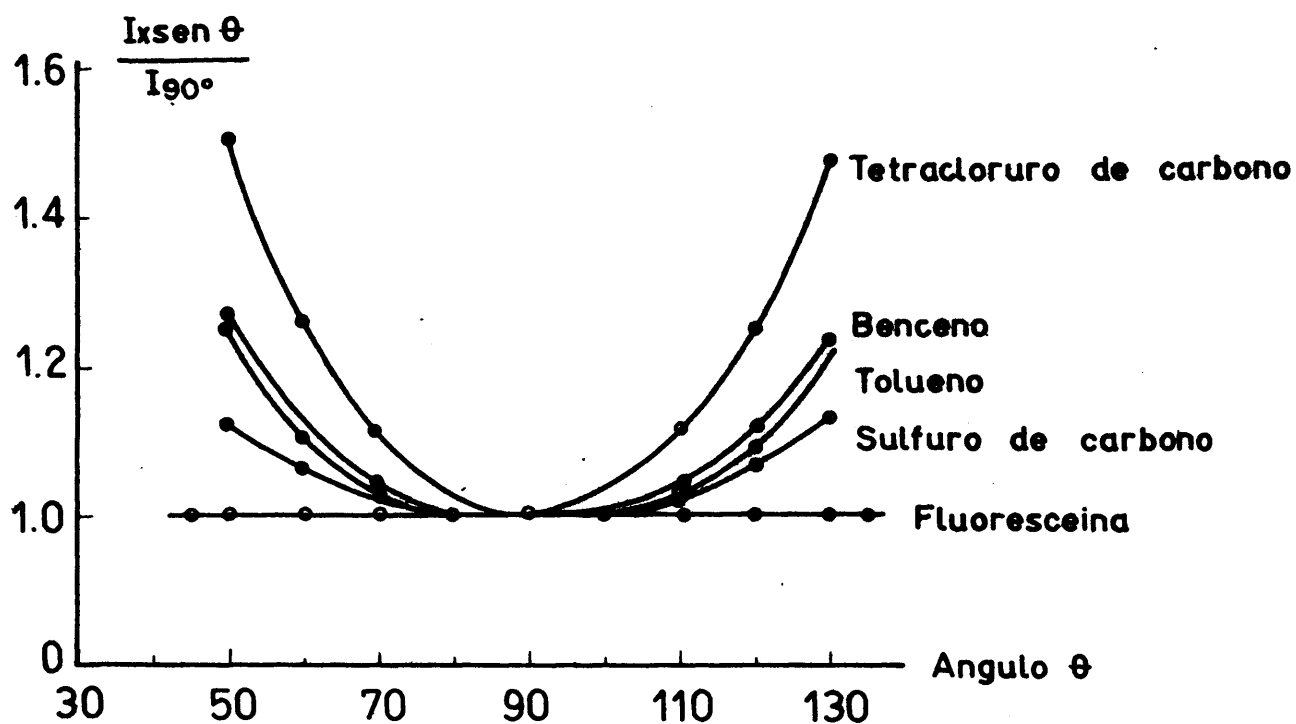


Fig. 32 Intensidades dispersadas en función del ángulo en los disolventes

T A B L A XXVI

Tolueno

Angulo (θ)	$I_0 \text{ sen } \theta / I_{90} \%$ (experimental)	$(1 + \frac{1 - \rho_u}{1 + \rho_u} \cos^2 \theta) \%$ (teórico)
120	109	108,2
110	103	103,7
100	101,5	100,9
90	100	100,0
80	100	100,9
70	102,5	103,7
60	111,0	108,2
50	125,7	113,5

T A B L A XXVII

Benceno

	$I_0 \text{ sen } \theta / I_{90} \%$ (experimental)	$(1 + \frac{1 - \rho_u}{1 + \rho_u} \cos^2 \theta) \%$ (teórico)
120	112,5	109,9
110	105,0	104,6
100	101,8	101,2
90	100,0	100,0
80	101,0	101,2
70	104,0	104,6
60	111,5	109,9
50	125,0	116,4

T A B L A XXVIII

Tetracloruro de carbono

	$I_0 \text{ sen } \theta / I_{90} \%$	$(1 + \frac{1 - \rho_u}{1 + \rho_u} \cos^2 \theta) \%$
120	125,5	123,7
110	112,0	111,1
100	102,5	102,8
90	100,0	100,0
80	103,0	102,8
70	112,5	111,1
60	126,0	123,7
50	150,0	139,2

T A B L A XXIX

Sulfuro de carbono

	$I_0 \text{ sen } \theta / I_{90} \%$	$(1 + \frac{1 - \rho_u}{1 + \rho_u} \cos^2 \theta) \%$
120	108	105,1
110	104	102,4
100	101	100,6
90	100	100,0
80	100	100,6
70	102	102,4
60	109	105,1
50	112	108,4

b) Medida de la intensidad reducida a 90°

Todos los disolventes utilizados fueron productos Merck R.A. que se destilaron, usándose la fracción del medio.

El llenado de la célula se hizo por destilación directa a su interior, operación que se realizó repetidas veces hasta que colocada la célula a la luz de una lámpara de mercurio no se detectó la presencia de polvo en forma de puntos brillantes, o el número de estos fue muy pequeño. La operación de llenado de la célula ha de realizarse con gran cuidado, pues de lo contrario los resultados obtenidos serán más altos que los verdaderos.

Se obtuvo la relación de fotocorrientes debidas a la dispersión a 90° y al calibrado con MgO, para tres llenados distintos de la célula, habiéndose hecho cuatro lecturas de cada fotocorriente en cada llenado. La rotación de la célula no tiene, prácticamente, ningún efecto sobre el valor de las fotocorrientes. Por tanto, la luz extraña debida a polvo e imperfecciones sobre las paredes de la célula, fue despreciable.

La temperatura del instrumento durante las medidas fue la ambiente, 20°C(+ 2). Los resultados obtenidos para el benceno se dan en la Tabla XXX.

T A B L A XXX

Intensidad dispersada a 90° per el benceno ($I_{90} \times 10^2 / I_{cal.}$)

Medidas

Llenado	1	2	3	4	Valor medio	
1	6,14	6,26	6,30	6,15	6,23	
2	6,26	6,30	6,10	6,00	6,16	6,23
3	6,30	6,35	6,25	6,30	6,30	

Teniendo en cuenta que el valor de la intensidad reducida viene dada por:

$$R_{90} = 0,0359 \times n^2 F I_{90} / I_{cal.} \text{ cm}^{-1} \quad (29)$$

siendo el valor de n para el benceno a 4358 Å, de 1,521 y el valor de $F = 9,00 \times 10^{-3}$, se obtiene

$$R_{90} = 46,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

Los resultados obtenidos para el tolueno se dan en la Tabla XXXI.

T A B L A XXXI

Intensidad dispersada a 90° para el tolueno ($I_{90} \times 10^2 / I_{cal.}$)

Medidas

Llenado	1	2	3	4	Valor medio	
1	7,18	7,35	7,20	7,10	7,20	
2	7,25	7,17	7,10	7,05	7,14	7,17
3	7,20	7,19	7,15	7,19	7,19	

El índice de refracción para el tolueno a 4358 Å, es de 1,513, y puesto que la constante tiene el mismo valor que para el caso anterior, el valor medio obtenido para este disolvente, de la intensidad reducida es

$$R_{90} = 53,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

Los resultados obtenidos para el tetracloruro de carbono se esquematizan en la Tabla XXXII.

T A B L A XXXII

Intensidad dispersada por el tetracloruro de carbono

$$(I_{90} \times 10^2 / I_{\text{cal.}})$$

Medidas

Llenado	1	2	3	4	Valor medio	
1	2,23	2,25	2,20	2,24	2,23	
2	2,30	2,35	2,27	2,28	2,30	2,23
3	2,17	2,17	2,17	2,18	2,17	

El valor de n para el tetracloruro de carbono es de 1,472, y el valor de la constante del aparato es el mismo que en los casos anteriores por lo que el valor medio de la intensidad reducida para este disolvente es de

$$R_{90} = 15,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

Los resultados obtenidos para el sulfuro de carbono se dan en la Tabla XXXIII.

T A B L A XXXIII

Intensidad dispersada a 90° per el sulfuro de carbono

$$(I_{90} \times 10^2 / I_{cal.})$$

Medidas

Llenado	1	2	3	4	Valor medio
1	28,0	28,2	28,1	28,0	28,1
2	28,5	28,7	28,6	28,6	28,6 28,0
3	27,5	27,6	27,4	27,4	27,5

Para el sulfuro de carbono el valor del índice de refracción es de 1,6295 a 4358 Å. y el valor de la intensidad reducida viene dado por

$$R_{90} = 242,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

4. Dispersión de luz en un poliestireno monodisperso

Una comprobación adicional del correcto funcionamiento del dispersor de luz, ha constituido en determinar el peso molecular del poliestireno, cuya síntesis se ha descrito

en un aparato anterior y cuyo peso molecular previamente se determinó por ultracentrifugación ($\bar{M}_{wv} = 1.100.000$) y a partir de su viscosidad intrínseca ($\bar{M}_v = 1.060.000$), en la manera que anteriormente se ha indicado.

Se midieron seis concentraciones en tolueno, comprendidas entre 0,8 grs/100 ml, y 0,08 grs/100 ml. El llenado de la célula de dispersión se realizó en la disolución más concentrada por filtración a través de un lecho de 2 cm. de metasil A, soportado por una placa filtrante de porosidad nº 3. La disolución se hace pasar a través del lecho por una presión de unos 15 cm de Hg, sobre la atmosférica mediante nitrógeno de una bala a presión. Diluciones sucesivas se realizaron mediante lenta destilación de disolvente en el interior de la célula, homogeneizándose el conjunto con un agitador magnético. Todas las disoluciones se inspeccionaron a la luz de una lámpara de mercurio, al objeto de ver si existían motas de polvo en su interior, en caso afirmativo se volvían a filtrar repetidas veces.

El valor de la disimetría, a cada concentración, se corrigió para la reflexión de Fresnel mediante las relaciones siguientes:

$$I_{452} = I_{452} - 0,047 I_{180-452}$$

$$I_{1352} = I_{180-452} - 0,047 I_{452}$$

La disimetría se calculó mediante la relación

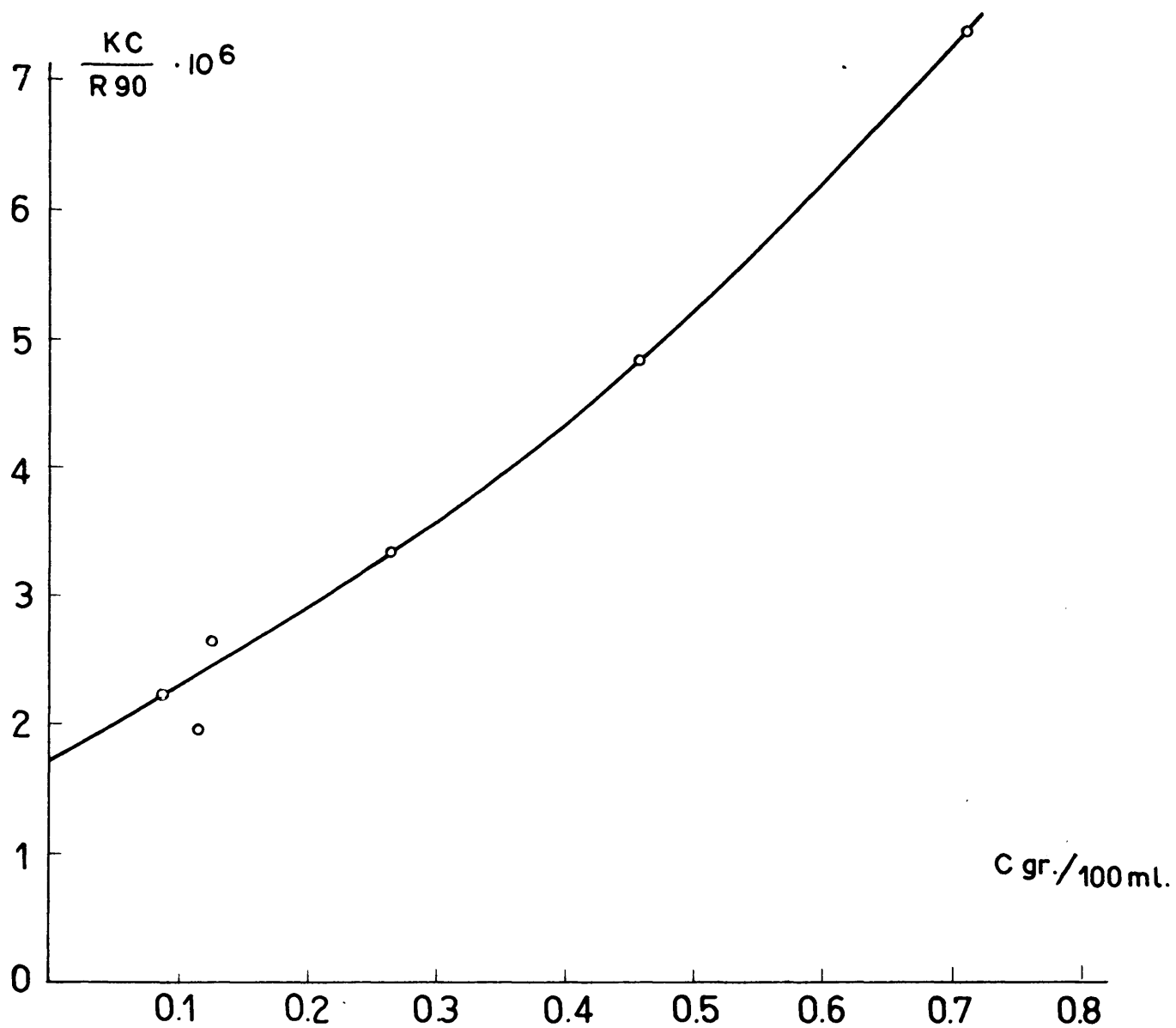
$$Z = \frac{I_{452}^{\text{disoluc.}} - I_{452}^{\text{disolv.}}}{I_{1352}^{\text{disoluc.}} - I_{1352}^{\text{disolv.}}}$$

Para el cálculo del peso molecular, se utilizó el diafragma de Debye. Los resultados de las medidas realizadas se dan en la Tabla XXXIV y la representación gráfica en la figura (33) y (34).

Los valores extrapolados a concentración cero son:

$$(Kc/R_{90})_{c=0} = 1,70 \times 10^{-6} \quad (Z)_{c=0} = 2,02$$

A partir del valor de la disimetría intrínseca y mediante las tablas dadas por Stacey (75) se deduce el valor del factor de partícula $1/P_{(0)} = 1,809$ mediante el cual, por aplicación de la ecuación (13), se deduce un valor para el peso molecular de 1.060.000 ($\pm 5\%$).



g.33 Diagrama de Debye para poliestireno en tolueno

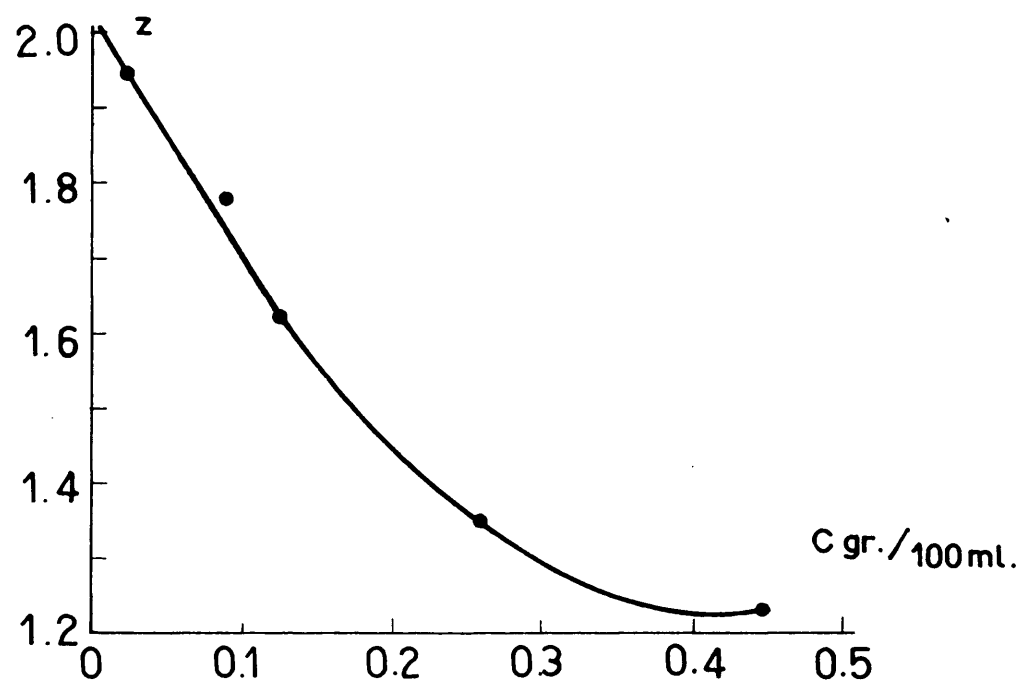


Fig.34 Disimetría (z) vs. C para poliestireno en tolueno

T A B L A X X X I V

Dispersión de luz del poliestireno monodisperse

$C(\text{gr}/100 \text{ ml.})$	$(Kc/R_{90}) \times 10^6$	z
0,7157	7,37	-
0,4584	4,78	1,24
0,2641	3,31	1,55
0,1284	2,65	1,61
0,1105	2,20	1,72
0,0930	1,97	1,78
0,0260	--	1,95

A partir de la pendiente de la curva de (Kc/R_{90}) vs. C , se deduce el valor del segundo coeficiente de virial de la ecuación (13), obteniéndose

$$B = 2,75 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-2} \text{ cm}^3$$

Cálculo de los parámetros configuracionales de la molécula de poliestireno monodisperse

Se calculó el valor de la distancia extremo-extremo raíz cuadrática media, $(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}}$, a partir del valor del coeficiente de partícula $P(0)$ en la forma siguiente.

$$D/\lambda = (\bar{r}^2)_z^{\frac{1}{2}} / = 0,40 , \quad (\bar{r}^2)_z^{\frac{1}{2}} = 0,40 \times 4.358 / 1,518$$

$$(\bar{r}^2)_z^{\frac{1}{2}} = 1.148 \text{ \AA}$$

A partir del valor de $(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}}$ determinado por dispersión de luz y de la viscosidad intrínseca determinada en el mismo disolvente y a la misma temperatura, es posible calcular el parámetro universal Φ , mediante la relación siguiente:

$$\Phi = M/(\bar{r}^2)^{3/2} = 2,45 \times 1,06 \times 10^6 / 1,511 \times 10^{-15} = 1,71 \times 10^{21}$$

En la relación anterior ha de utilizarse el valor de $(\bar{r}^2)^{3/2}$ promedio en número en conjunción con el \bar{M}_n (29). Puesto que la muestra es homodispersa el $(\bar{r}^2)_z^{\frac{1}{2}}$ que se obtiene por dispersión de luz ha de ser igual al $(\bar{r}^2)_n^{\frac{1}{2}}$. Asimismo, debe tenerse en cuenta que la precisión del valor $(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}}$ dado por dispersión de luz no excede del ($\pm 5\%$), y puesto que esta cantidad se encuentra elevada al cubo en la relación anterior, es inevitable un apreciable error en la determinación del valor del parámetro.

Se puede calcular el valor del radio de giro de la molécula, $(\bar{s}^2)^{\frac{1}{2}}$, mediante la relación siguiente (29).

$$(\bar{s}^2)^{\frac{1}{2}} = (\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}} / (6)^{\frac{1}{2}}$$

$$(\bar{s}^2)^{\frac{1}{2}} = 468 \text{ \AA}.$$

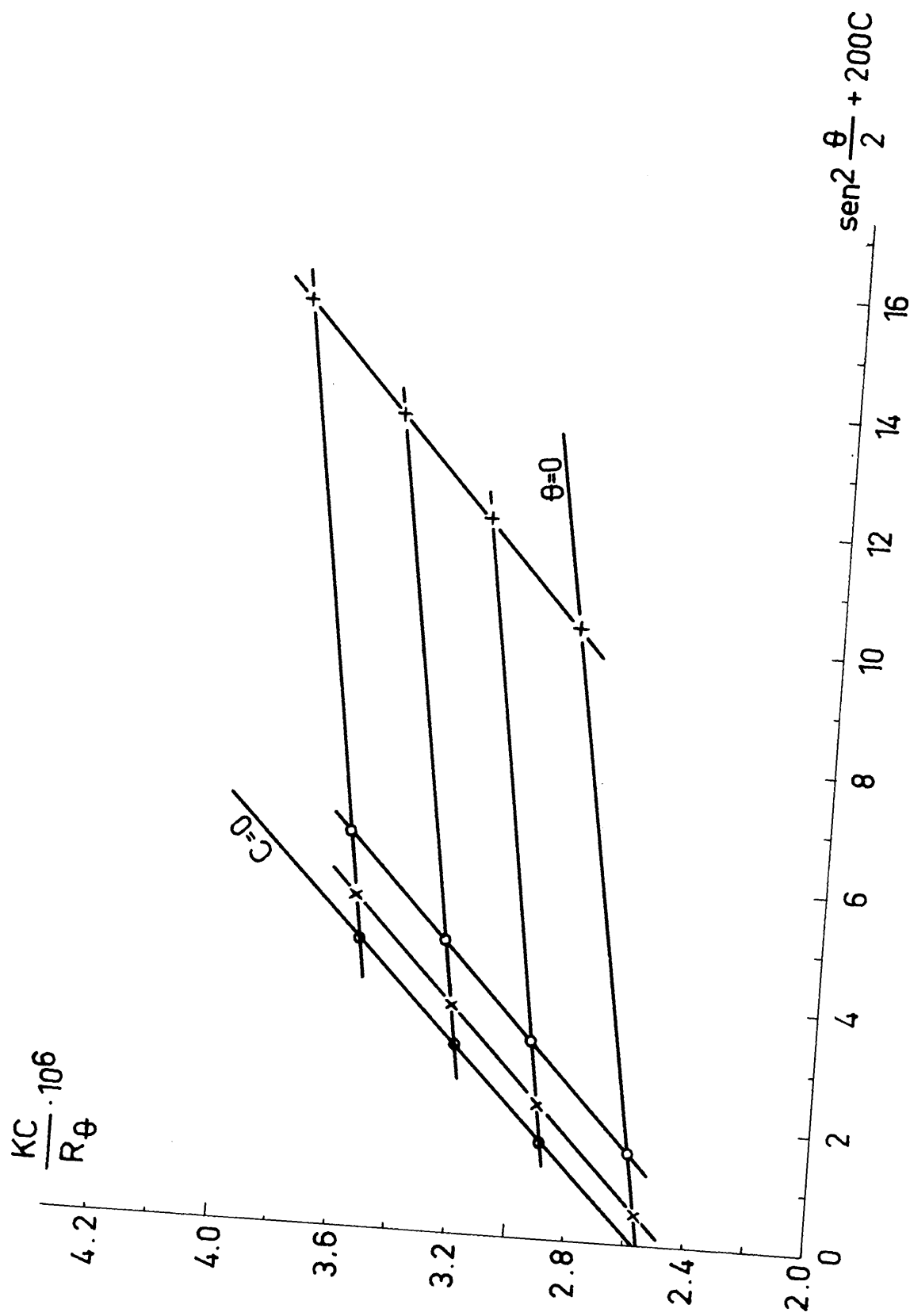


Fig.35 Diagrama de Zimm del copolímero estireno-metacrilato de metilo en butanona

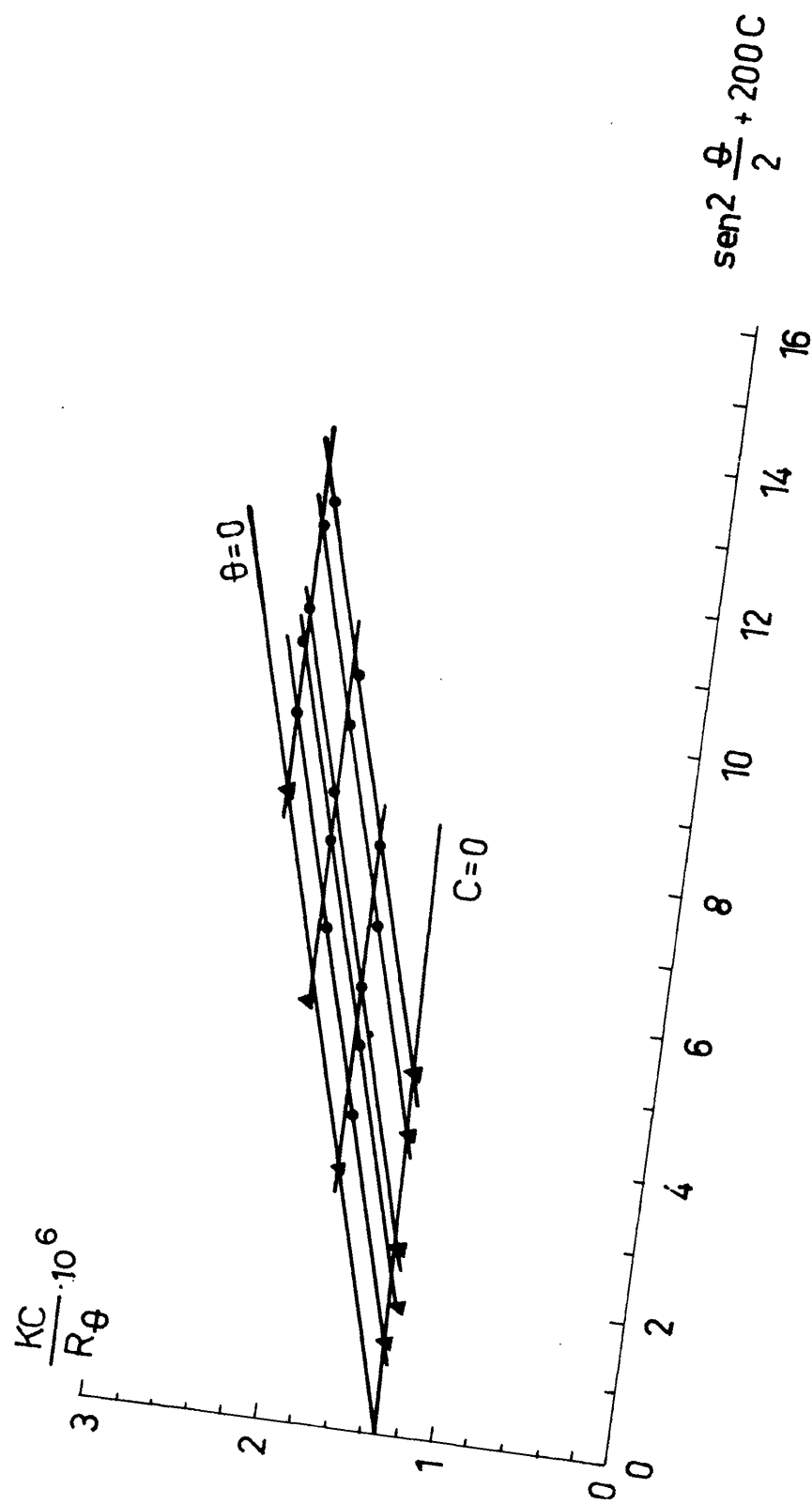


Fig.36 Diagrama de Zimm del copolímero estireno-metacrilato de metilo en clorobenceno

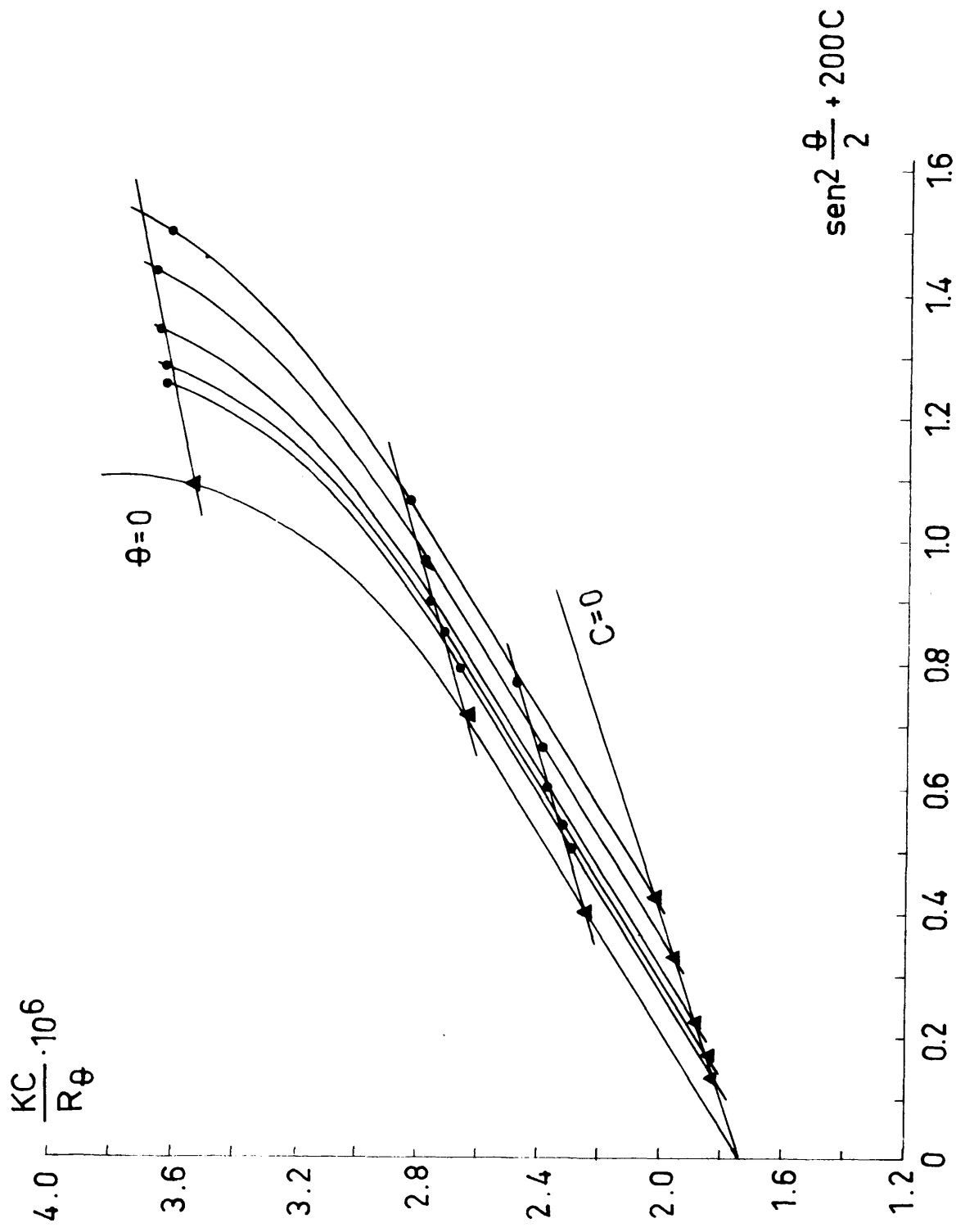


Fig.37 Diagrama de Zimm del copolímero estireno-metacrilato de metilo en benceno

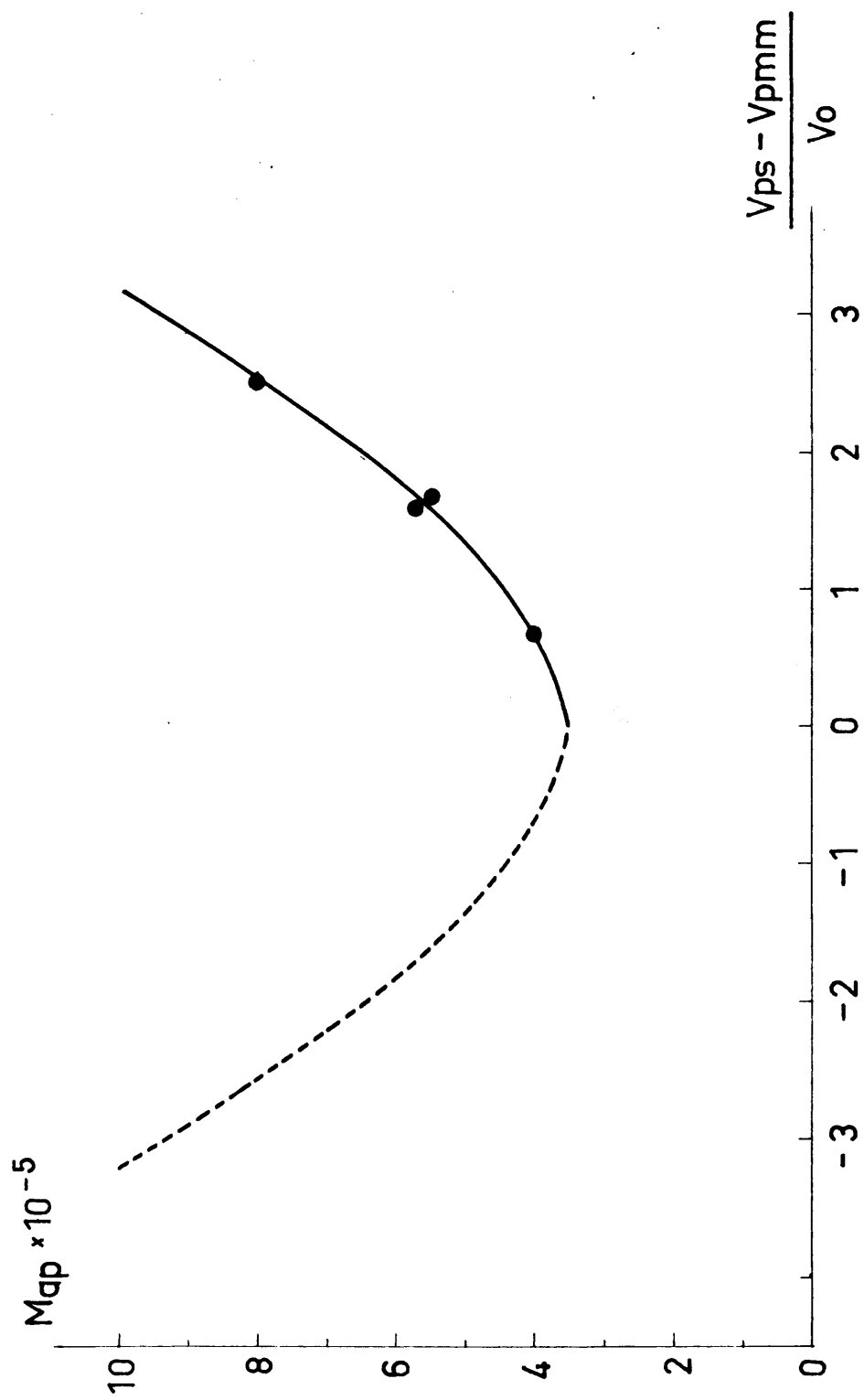


Fig38Peso molecular aparente (M_{ap}) vs. $(\frac{V_{ps} - V_{pmm}}{V_0})$ en el copolimero estireno-metacrilato de metilo

5. Dispersión de luz en el copolímero estireno-metacrilato de metilo

Como ya se ha indicado anteriormente para la determinación del peso molecular de un copolímero por dispersión de luz, es preciso realizar las medidas por lo menos en tres disolventes distintos.

Las medidas de este copolímero se realizaron en los cuatro disolventes siguientes, butanona, benceno, tolueno y clorobenceno. El método seguido para el cálculo del peso molecular aparente en cada caso ha sido el de Zimm (62). En este método los valores de Kc/R_{90} se representan como una función de $\sin^2 \theta/2 + Kc$, eligiéndose un valor de K que haga el término de la concentración comparable con $\sin^2 \theta/2$. Normalmente, se extrapolan primero las líneas de concentración constante a ángulo cero, debido a la incertidumbre de los bajos ángulos.

En las figuras (35) (36) (37) se dan los diagramas de Zimm para cada caso y en Tabla XXXV se dan los valores de $(Kc/R_{90})_{c=0, \theta=0}$.

T A B L A XXXV

Pesos moleculares aparentes del copolímero estireno-metacrilato

Disolvente	$(Kc/R_{90})_{c=0, \theta=0}$	$\bar{M}_{ap.}$
Butanona	$2,50 \times 10^{-6}$	400.000
Tolueno	$1,77 \times 10^{-6}$	565.000
Benceno	$1,70 \times 10^{-6}$	585.000
Clorobenceno	$1,37 \times 10^{-6}$	750.000

A partir de estos datos y según la ecuación (22), se puede calcular el peso molecular verdadero de este copolímero, para lo cual se establece el siguiente sistema de tres ecuaciones:

$$565.000 = M_w + 3,2726 P + 2,6774 Q.$$

$$750.000 = M_w + 4,9742 P + 6,1856 Q.$$

$$400.000 = M_w + 1,3296 P + 0,4419 Q.$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones se obtienen los valores siguientes:

$$M_w = 385.000$$

$$P = 11.000$$

$$Q = 53.000$$

$$Q/M_w = 0,13$$

$$Q/Q_{\max} = 0,54$$

El valor de Q_{\max} ha sido calculado a partir de la relación $(X_0(1-X_0))$, la cual, para este copolímero es de 0,24.

En la figura (38) se representa M_{np} frente $(v_A - v_B)/v$ y puede verse que los puntos se ajustan a una parábola cuya ecuación viene dada por:

$$10^{-5} M_{np} = 3,5 + 0,220 \frac{v_A - v_B}{v} + 0,530 \left[\frac{v_A - v_B}{v} \right]^2$$

La curvatura de esta parábola es función de las fluctuaciones de la composición de este copolímero.

Como se ha indicado anteriormente, mediante la ecuación (23) se puede deducir la masa molecular de cada componente del copolímero. A tal objeto se plantea el siguiente sistema de tres ecuaciones:

$$565.000 = M_A(112^2/66^2)0,58 + M_B(7^2/66^2)0,42 + M_{AB}2 \times 7 \times 112/66^2$$

$$730.000 = M_A(79^2/39^2)0,58 + M_B(18^2/2)0,42 + M_{AB}2 \times 18 \times 79/39^2$$

$$400.000 = M_A(229^2/179^2)0,58 + M_B(111^2/179^2)0,42 + M_{AB}2 \times 111 \times 229/179^2$$

A partir de estas ecuaciones se deducen los siguientes valores:

$$M_A = 300.000$$

$$M_B = 160.000$$

$$M_{AB} = 40.000$$

Siendo M_A el peso molecular del poliestireno que forma parte del copolímero y M_B el peso molecular del metacrilato de metilo.

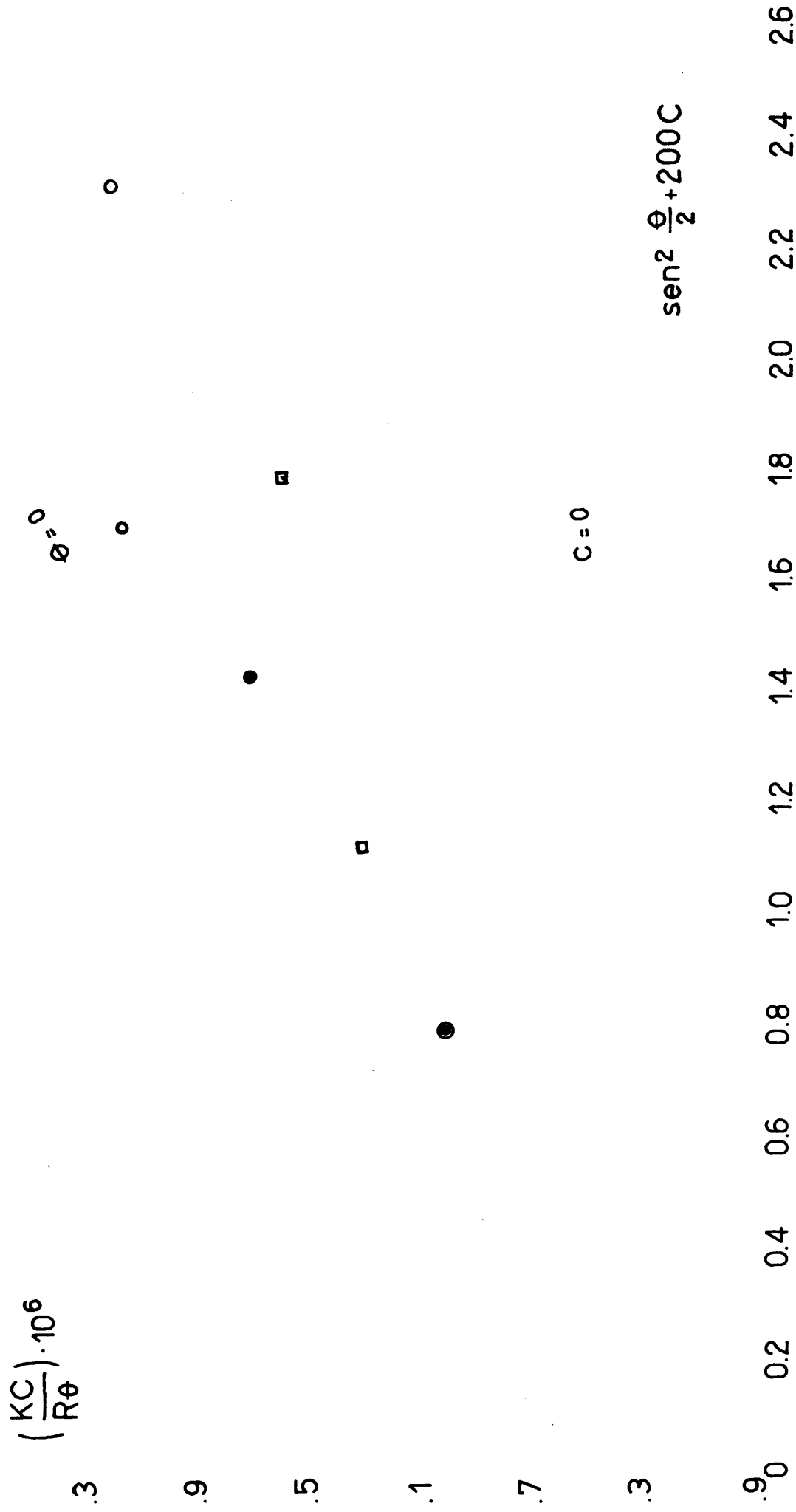


Fig.39 Diagrama de Zimm del copolímero estireno-4-vinilpiridina en cloroformo

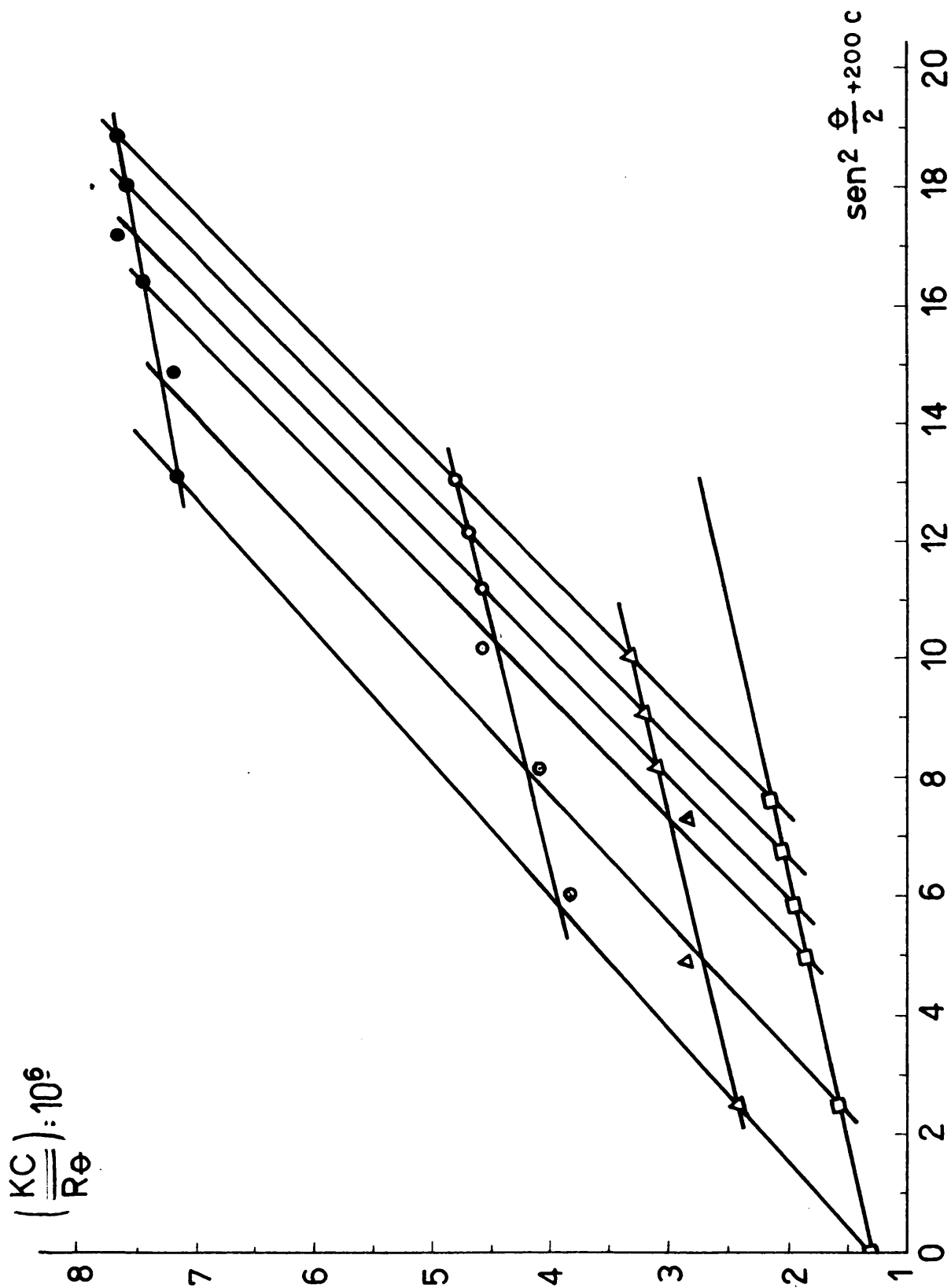


Fig.40 Diagrama de Zimm del copolímero estireno - 4 - vinilpiridina en benzonitrilo

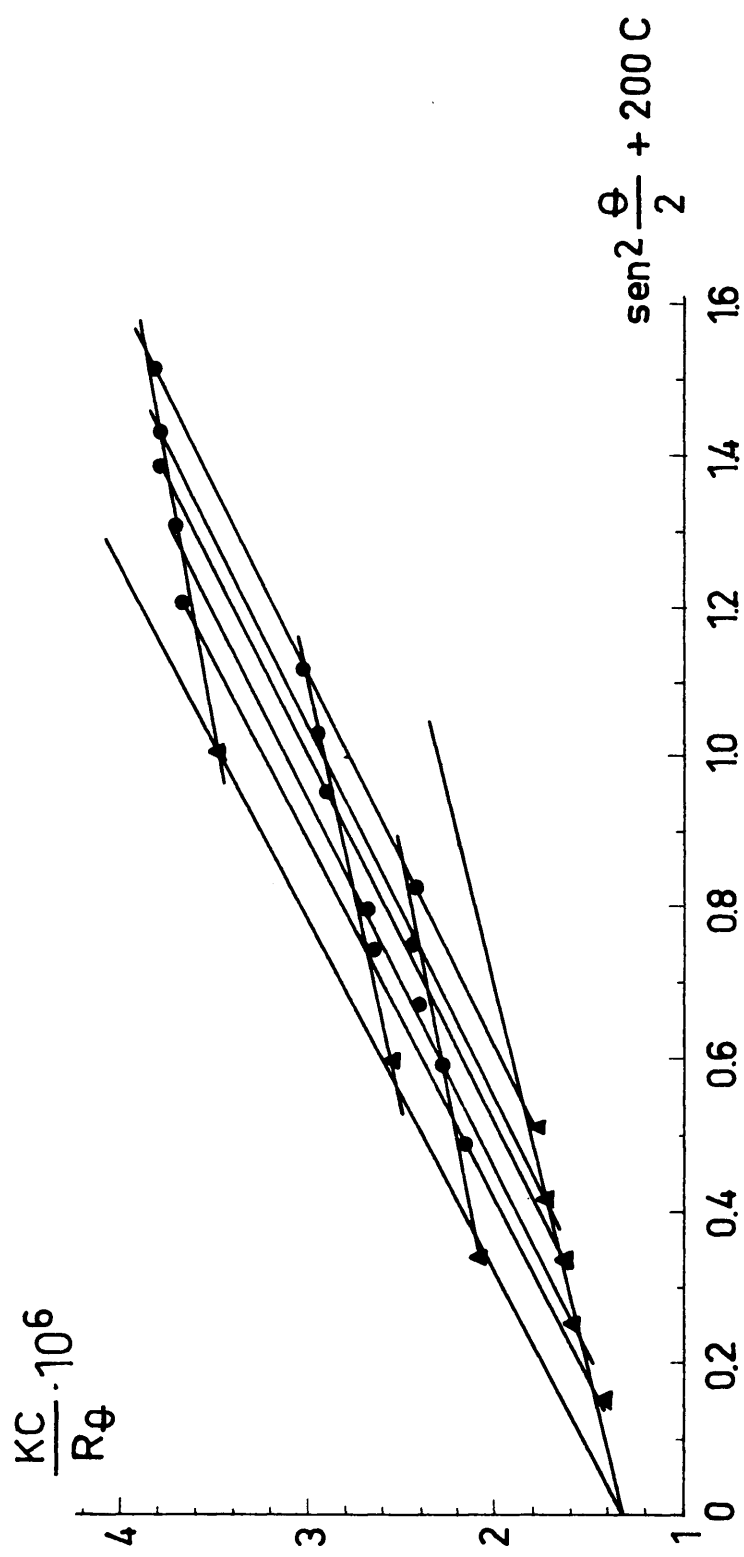


Fig.41 Diagrama de Zimm del copolímero estireno -4 -vinilpiridina
en dimetilformamida

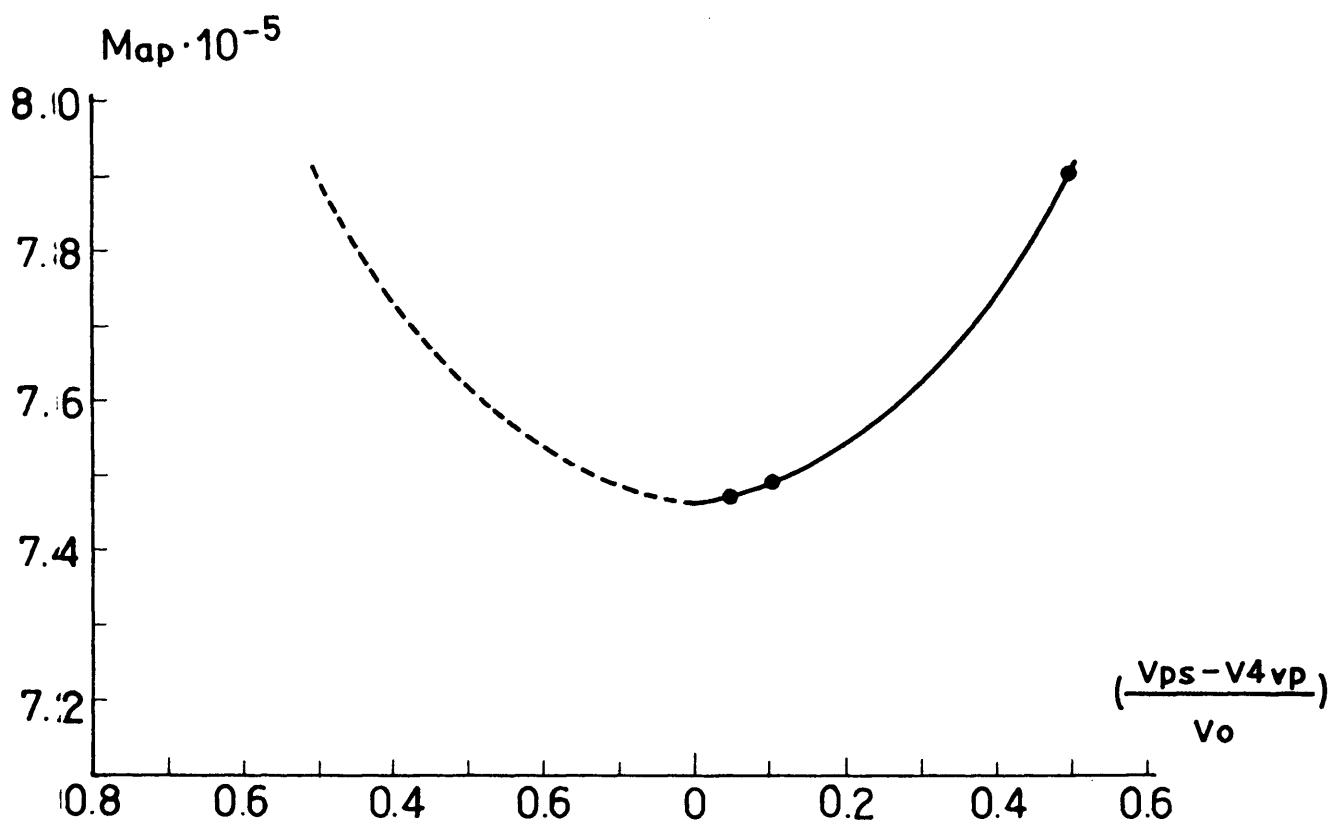


Fig.42 Peso molecular aparente (M_{ap}) vs $(\frac{V_{ps} - 4V_p}{V_o})$ para el copolímero estireno - 4 - vinilpiridina

6. Dispersión de luz en el copolímero estireno-4-vinilpiridina

Como en el caso anterior, los valores de los pesos moleculares se dedujeron por extrapolación de los datos de dispersión de luz a partir de los diagramas de Zimm.

Las medidas se realizaron únicamente en tres disolventes, debido a que no fue posible encontrar otros disolventes para este copolímero. Los disolventes utilizados fueron N-N'-dimetilformamida, cloroformo y benzonitrilo. Otro disolvente para este copolímero es el cloruro de metileno, pero debido a su extramada volatilidad, las medidas en este disolvente fueron prácticamente imposibles.

Los datos de las medidas realizadas se dan en la Tabla XXXVI. En las figuras (39, 40, 41) se dan los diagramas de Zimm para cada caso.

T A B L A XXXVI

Pesos moleculares aparentes del copolímero estireno-4-vinilpiridina

Disolvente	$(Kc/R_0)_{\theta=0}$	$\bar{M}_{ap.}$
NN'-dimetilformamida	$1,33 \times 10^{-6}$	750.000
Cloroformo	$1,34 \times 10^{-6}$	748.000
Benzonitrilo	$1,27 \times 10^{-6}$	782.000

A partir de estos datos y según la ecuación (22) se puede plantear el siguiente sistema de tres ecuaciones:

$$748.000 = M_w + 0,1282 P + 0,0041 Q$$

$$750.000 = M_w + 0,1784 P + 0,0079 Q$$

$$782.000 = M_w + 0,3763 P + 0,0356 Q$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones se obtienen los siguientes valores:

$$M_w = 743.000$$

$$P = 35.000$$

$$Q = 63.000$$

$$Q/M_w = 0,08$$

$$Q/Q_{\text{máx.}} = 0,33$$

El valor de $Q_{\text{máx.}}$ ha sido calculado a partir de la relación $X_0(1-X_0)$, la cual, para este copolímero es de 0,24.

En la figura (42) se representa $M_{\text{ap.}}$ frente a $(v_A - v_B)/v$ y puede verse que los puntos se ajustan a una parábola cuya ecuación viene dada por:

$$10^{-5} M_{\text{ap.}} = 7,43 + 0,700 (v_A - v_B)/v + 0,630 ((v_A - v_B)/v)^2$$

Con objeto de deducir la masa molecular de cada componente del copolímero se puede aplicar la ecuación (23),

obteniéndose el siguiente sistema de tres ecuaciones:

$$750.000 = 0,6400 M_A + 0,3718 M_B + 1,9841 M_{AB}$$

$$748.000 = 0,6206 M_A + 0,3790 M_B + 2,0512 M_{AB}$$

$$782.000 = 0,9218 M_A + 0,2306 M_B + 1,7750 M_{AB}$$

A partir de estas ecuaciones se deducen los siguientes valores:

$$M_A = 470.000$$

$$M_B = 410.000$$

$$M_{AB} = 150.000$$

Siendo M_A el peso molecular del poliestireno que forma parte del copolímero y M_B el peso molecular de la 4-vinilpiridina.

DISCUSION DE RESULTADOS

La polimerización del acrilonitrilo por el complejo sodio-naftaleno o en disolución de tetrahidrofurano no transcurre cuantitativamente. La adición del catalizador sobre el monómero no da lugar a la coloración roja característica y en su lugar se obtiene una coloración amarillenta sin que varie la viscosidad del sistema aún después de ocho horas.

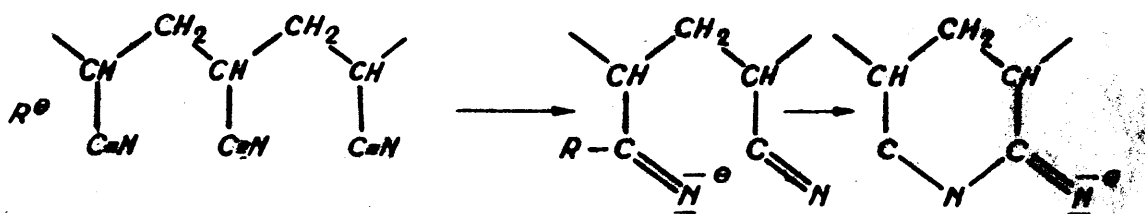
En cambio, la polimerización del acrilonitrilo iniciada por poliestireno activo transcurre cuantitativamente llegando a conversiones que varían entre el 25 y el 50% del total del acrilonitrilo presente en el sistema, dando lugar a copolímeros de bloque en los que la composición en acrilonitrilo variaba del 30 al 70%. El tanto por ciento de poliestireno que entra en copolimerización está comprendido entre el 40 y 60%, valores más altos que los reportados por otros autores (36) en un trabajo que ha sido publicado durante el desarrollo de esta investigación.

La diferencia entre el comportamiento del acrilonitrilo iniciado por sodio naftaleno y el iniciado por poliestireno vino ha sido atribuida por Claes y Smets (36) a que durante la reacción de formación del copolímero, ésta transcurre en un medio más homogéneo debido a que la cadena en

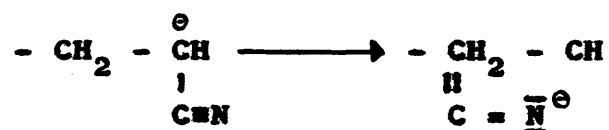
crecimiento del poliacrilonitrilo está parcialmente solubilizada por el resto poliestirénico, en tanto que el carbanión del acrilonitrilo, al que no puede atribuirse reacción de terminación propia, nemes capaz de proseguir la polimerización o de adicionar estireno debido a diferencias en la solubilidad.

Ha sido indicado (77) que, aunque este tipo de polimerización puede ser aplicado a monómeros polares, el orden de posibilidad de adición corresponde a un orden creciente con respecto a los valores de "e" (según la teoría de Alfrey-Price). Así, el acrilonitrilo ($e = 0,6$) no podrá iniciar la polimerización de estireno ($e = -0,8$), en tanto que los carbaniones de estireno podrán iniciar la polimerización de acrilonitrilo.

Por otro lado, durante el proceso de polimerización con acrilonitrilo la reacción de terminación puede tener lugar por dos procesos (36): o bien por la reacción de una cadena $R-Na$ con la función nitrílica, según

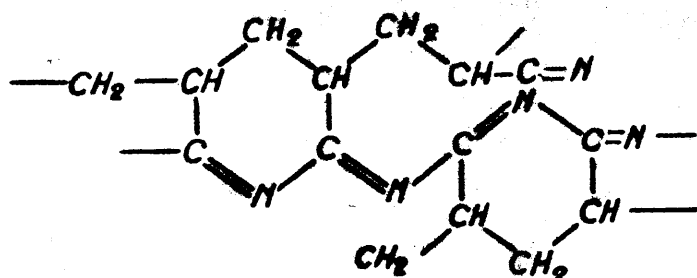


que originan carbaniones incapaces de propagar la cadena y dando lugar a la aparición de coloración en los polímeros, o bien por el corrimiento de una carga negativa de un carbanión según



Los copolímeros preparados en este trabajo presentan una fuerte coloración anaranjada y sus espectros muestran dos típicas bandas de absorción, una a 2260 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos $-\text{C} \equiv \text{N}$, y otra a 1675 cm^{-1} análoga a la encontrada por otros autores (36) y (37) y que es atribuible a los enlaces conjugados $-(\text{C} = \text{N})_x-$. Este hecho confirma la existencia de tales estructuras cíclicas.

Por otro lado, en los copolímeros aparece una cierta insolubilización en dimetil formamida, sobre todo en las muestras que han sido desecadas en alto vacío a 60°C . Una insolubilización de este tipo ha sido encontrada por Gressie y Hay (78) en estudios de degradación térmica del poliacrilonitrilo y ha sido atribuida a reacciones de propagación de ciclación análogas a las anteriores, causantes de una fuerte coloración en el polímero; tal ciclación corresponde al siguiente esquema



Refiriéndonos ahora a los copolímeros metacrilato de metilo-acrilonitrilo, aunque en los primeros trabajos de Szwarc (9) (1) (3) se indicaba que el metacrilato de metilo no formaba macroiones vivos, capaces de propagar la polimerización por un proceso de autoterminación, trabajos posteriores (15) (39), utilizando metacrilato de metilo altamente purificado, demostraban la existencia de macroiones de este monómero que eran capaces de adicionar más monómeros.

Los resultados obtenidos en los copolímeros metacrilato-acrilonitrilo son altamente satisfactorios. El rendimiento de la polimerización en los ensayos en disolución que han quedado descritos en este trabajo son excelentes y superiores a los descritos por Champetier y cols. (41).

El rendimiento en copolímero sobre el total de los monómeros presentes es función de las condiciones experimentales de la reacción. Durante la polimerización, la reacción de los macroiones de metacrilato activo con acrilonitrilo transcurre bien durante los primeros pasos de la misma en los que el copolímero en formación está solubilizado en el tetrahidrofurano. A medida que aumenta la longitud de la cadena el copolímero se insolubiliza totalmente en el medio, llegando a gelificar rápidamente y provocando una heterogeneidad en la mezcla de reacción, muy difícil de evitar con los medios normales de agitación, y dando lugar a resultados poco reproducibles.

Por otra parte, los espectros obtenidos para los copolímeros de bloque presentan las bandas características del polimetacrilato de metilo y del acrilonitrilo, observándose también la aparición de una banda de 1675 cm^{-1} correspondiente a los enlaces conjugados $-(\text{C}=\text{N})_x-$, análogamente a lo que ocurría en el caso de los copolímeros estireno-acrilonitrilo. En los homopolimetacrilatos se observa una banda debilísima de absorción que corresponde a los grupos nitrilos y que no puede atribuirse a contaminación del polímero, sino a la existencia de pequeños bloques de acrilonitrilo que no continuaron la propagación. Si es así, la ciclación que ha quedado citada anteriormente no podría ocurrir y no aparecería la banda a 1675 cm^{-1} , cosa que sucede, en efecto en estos homopolimetacrilatos.

En cuanto al terpolímero se refiere, ha ya quedado indicado que el espectro de infrarrojo muestra bandas características de los tres polímeros, aunque la correspondiente a las vibraciones de tensión del grupo C=O es muy débil, como corresponde a un bajo contenido en metacrilato de metilo. El rendimiento en terpolímero en la reacción es muy bajo (16%), siendo del 33,5% para el copolímero estireno-metacrilato separado del terpolímero. Esto representa que sólo una fracción muy pequeña del copolímero estireno-metacrilato continua la polimerización, aunque la conversión del acrilonitrilo es alta, dando, por tanto, un terpolímero con un alto contenido en este último monómero.

En la bibliografía aparecida hasta el año 1964 hay descritos una serie de copolímeros estireno-metacrilato de metilo (9) (79) (41) (66), en la síntesis de los cuales, o bien la polimerización del metacrilato no ha sido completa o si lo ha sido, se ha formado junto al copolímero una cantidad de homopolímero que oscila entre el 20-40%.

Este hecho es debido, fundamentalmente, a la dificultad de purificar este monómero, puesto que no es suficiente secarlo con hidruro cálcico ya que el metacrilato de metilo suele contener trazas de metanol, las cuales hay que eliminar para que la polimerización sea completa.

Por este motivo en los trabajos más recientes, 1964-1965, el metacrilato de metilo, después de tratarlo con hidruro cálcico se pone en contacto con sodio (80) (42). De esta forma, la cantidad de homopolímero formado se reduce a un 5-10%.

Sin embargo, este método tiene el defecto de que se pierde gran cantidad de monómero, que polimeriza en contacto con el sodio y, además, muchas polimerizaciones resultan incompletas, debido al poco tiempo que el monómero puede estar en contacto con este metal.

Por este motivo, como ya ha sido indicado, tras muchas pruebas y ensayos se utilizó el bencilo-metal alcalino para eliminar las últimas trazas de impurezas del monómero. La utilización del bencilo-metal alcalino se describe por primera vez en este trabajo.

De esta forma, y realizando la polimerización en alto vacío se consiguió que la conversión de los monómeros fuese del 100% y el porcentaje del copolímero formado fue del 99,1%. Lo cual es un índice claro de la excelente purificación de los monómeros utilizados.

En relación con la síntesis del copolímero estireno-4-vinilpiridina la conversión de los monómeros fue del 100% y el rendimiento de copolímero fue asimismo del 100%. Estos rendimientos ponen de manifiesto la excelencia del método

descrito anteriormente para la purificación del nitrógeno, monómeros, disolvente, etc. En la bibliografía existe descrito (después de realizar estos trabajos) un copolímero parecido (53), con la 2-vinilpiridina si bien su obtención fue acompañada de una gran cantidad de homopolímero.

La composición de estos dos últimos copolímeros (ES-MM y ES-4VP) ha sido calculada por tres métodos: microanálisis elemental, a partir de las cantidades adicionadas de monómeros y de los valores de los incrementos de índice de refracción de los homo- y copolímeros, y de los resultados obtenidos parece que el mejor método es el citado en último lugar.

Como ya ha sido indicado, se midieron los pesos moleculares promedios en número de los copolímeros estireno-metacrilato de metilo y estireno-4-vinilpiridina obteniéndose unos valores de 270.000 y 350.000; estos valores son ligeramente mayores que los que debían de obtenerse a partir de las cantidades adicionadas de monómeros y catalizador, 220.000 y 325.000 respectivamente.

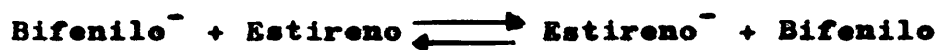
Si se tiene en cuenta que los valores de los pesos moleculares promedios en peso, medidos por dispersión de luz, son para el copolímero estireno-metacrilato 350.000 y para el copolímero estireno-4-vinilpiridina 743.000, se puede tener una estimación de la polidispersidad de estos copolímeros

mediante la relación M_w/M_n que, para el primero, es de 1,28 y para el segundo de 2,12. Estos valores son un índice claro de cómo transcurre la polimerización en ambos casos.

Así, la polimerización del estireno-metacrilato de metilo se realiza en todos sus pasos en fase homogénea y con una lenta y discontinua adición, de los monómeros, esto permite obtener una distribución de pesos moleculares no muy amplia; pero, en el caso del copolímero estireno-4-vinilpiridina, como ya se indicó en la parte experimental, al adicionar la 4-vinilpiridina precipita el copolímero en el tetrahidrofurano; esto hace que la reacción transcurra de una manera heterogénea, a pesar de la agitación producida por la corriente de nitrógeno, lo que origina una distribución de pesos moleculares bastante amplia.

En la parte final de esta discusión se abundará en más detalles sobre la polidispersidad de tamaño molecular y composición de estos copolímeros.

En cuanto a la síntesis del poliestireno monodisperse descrita en la parte experimental existen fundadas razones para creer que en este polímero la relación $M_w/M_n < 1,1$. En primer lugar, se utilizó como catalizador bifenilo-sodio, cuya solubilidad en tetrahidrofurano es muy alta, aún a la temperatura en que se realizó la polimerización (-78°C); esto, junto a su elevado potencial redox, hace que el equilibrio



esté totalmente desplazado hacia la derecha (18), y por tanto, todas las cadenas comienzan su formación al mismo tiempo, lo cual es indispensable para que el producto de la reacción sea homodisperso, y a tal objeto se ha conseguido con el sistema indicado en la parte experimental una separación neta entre las fases de iniciación y propagación, adicionando al comienzo de la polimerización una pequeña cantidad de monómero y dejando transcurrir un tiempo de 10 minutos hasta realizar la adición siguiente.

A partir de la viscosidad intrínseca de este poliestireno en tolueno se calculó el peso molecular promedio viscoso, $M_v = 1.060.000$. La concordancia de éste con el peso molecular deducido a partir de la ecuación (2), $M_{nk} = 1.000.000$, es francamente buena, e indica una excelente purificación de todos los reactivos usados en esta polimerización.

Una información sobre la polidispersidad de este poliestireno puede obtenerse relacionando el peso molecular obtenido por velocidad de sedimentación y el peso molecular promedio viscoso. El peso molecular obtenido por velocidad de sedimentación y con las relaciones utilizadas por nosotros es un promedio próximo al promedio en peso y tiene un valor de $M_{ww} = 1.100.000$, por lo que la relación

$$\bar{M}_{ww}/\bar{M}_v = 1,04$$

Los valores obtenidos para otros poliestirenos preparados por este método, por diversos investigadores, están comprendidos entre 1,02 y 1,62 (45) (46) (18) (49), lo cual indica que el poliestireno preparado por nosotros está entre los más homogéneos reportados en la bibliografía.

Como se ha indicado en la parte experimental, se midieron los incrementos de índice de refracción de los copolímeros estireno-metacrilato de metilo y estireno-4-vinilpiridina, así como de los correspondientes homopolímeros, en diversos disolventes. Los resultados de las medidas realizadas para el poliestireno concuerdan, en general, con los valores dados en la bibliografía (65) (76), no ocurre lo mismo con los valores obtenidos para el polimetacrilato de metilo (81), sobre todo en benceno. El origen de esto no está perfectamente claro y se puede achacar a lo siguiente:

Los errores experimentales que se pueden cometer en la determinación de los (dn/dc) suelen ser debidos a los siguientes factores: a) Cambios de concentración, que se mide por evaporación del disolvente, o por migración (creeping) de éste a través de la pared que divide la célula en el refractómetro. A fin de evitar esto, hemos tapado la célula con papel de aluminio, colocando sobre él una pequeña placa de cristal. b) Utilización de disolvente de distinto origen para la preparación de la disolución y llenado del compartimento del disolvente en la célula. c) Falta de limpieza adecuada del material utilizado.

Todo lo anterior ha sido tenido en cuenta en la parte experimental, por lo que creemos que nuestros valores son correctos. Lo cual obliga a pensar que el origen de las discrepancias se encuentra en los siguientes factores:

a) Por cambios en las condiciones preparativas del polímero, lo que origina diferencias en el peso molecular y configuración (lineal o ramificado) de los polímeros.

b) Por otra parte, si los coeficientes de temperatura de los índices del soluto y disolvente son diferentes y la relación índice de refracción/concentración no es lineal, los resultados obtenidos a temperaturas e intervalos de concentración dispares, diferirán apreciablemente.

c) Diferencias en la estereoregularidad de los polímeros utilizados.

Sin despreciar las razones a) y b), en nuestro criterio actual la causa más importante de las diferencias observadas se debe a la enunciada en último lugar, y se encuentra en curso de realización una investigación proyectada al esclarecimiento de este punto. De confirmarse este extremo, se habría encontrado un método conveniente y rápido para detectar estructuras estereoespecíficas en las cadenas polímeras y diferenciarlas entre sí (iso- y sindiotácticas) y de las estructuras amorfas y atácticas.

Desde que hace veinte años Debye indicó la utilidad del estudio de polímeros por dispersión de luz, han

aparecido un considerable número de publicaciones que tratan de esta técnica.

Una buena parte de estas se relacionan con el estudio de la dispersión debida a los disolventes puros puesto que la concordancia de los valores obtenidos con los generalmente aceptados es una prueba evidente del correcto funcionamiento del aparato utilizado.

Sin entrar en un riguroso análisis de los valores dados en la bibliografía podemos indicar que los valores así llamados "bajos", dados como ciertos hace veinte años, a la luz de los conocimientos actuales están totalmente desechados. En una reciente revisión realizada por Kratochvil y otros (74) indican que el valor obtenido por Carr y Zimm (82) para el benceno, considerado durante mucho tiempo como correcto, $R_{90} = 48,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ a 4358 Å, es ligeramente alto, e indican que el valor más probable para este disolvente está próximo a $46,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Señalan asimismo como valores más probables de la relación de Rayleigh a 90° para el tolueno, sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono: $53,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $240 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ y $15,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Como ya se indicó, los valores obtenidos por nosotros para los mismos disolventes fueron $46,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $53,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $242 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ y $15,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Como puede verse, la concordancia entre nuestros valores y los más probablemente ciertos es excelente. Esta

concordancia nos permite creer en el correcto funcionamiento de nuestro aparato, en cuanto a las medidas a 90° se refiere.

Para medir los pesos moleculares de los polímeros no es suficiente que los valores de dispersión a 90° sean correctos, sino que es preciso comprobar que la simetría y corrección de volumen lo son también. En lo que se refiere a la simetría se ha comprobado utilizando una disolución de fluoresceína en agua.

La luz fluorescente se distingue de la dispersada en que aquélla no está polarizada y tiene una longitud de onda mayor que la dispersada. Puede eliminarse la luz dispersada colocando entre la disolución y el fototubo un filtro amarillo que absorbe la luz dispersada pero transmite la luz fluorescente (83) (84).

Si la célula está apropiadamente centrada, las medidas debidas a la fluorescencia, después de hacer la apropiada corrección de volumen multiplicando los valores de las intensidades por $\text{seno } \theta$, deberán ser independientes del ángulo de observación. Como se ha indicado en la parte experimental los valores medidos entre 135° - 45° son constantes dentro del 1%, lo que indica una perfecta simetría del aparato.

En lo referente a la corrección de volumen se midió la repartición angular de la luz dispersada por los siguientes disolventes: benceno, tolueno, sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono y como se indica en la parte experimental

los valores obtenidos concuerdan muy aceptablemente con los teóricos.

Se determinó por dispersión de luz el peso molecular del poliestireno homodisperso, $M_w = 1.070.000$ ($\pm 5\%$), así como la distancia extremo-extremo a partir del valor de la disimetría, $(\bar{r}^2)_z^{\frac{1}{2}} = 1148 \text{ \AA.}$, y segundo coeficiente de virial, $B = 2,75$; estos resultados concuerdan con los publicados por Frank (85) sobre un poliestireno del mismo peso molecular.

Asimismo coinciden el peso molecular, $M_{ww} = 1.100.000$ y distancia extremo-extremo, $(\bar{r}^2)_{ww}^{\frac{1}{2}} = 1070 \text{ \AA.}$, medidos por velocidad de sedimentación con los valores más arriba indicados.

Mediante la viscosidad intrínseca, peso molecular y distancia extremo-extremo se calculó el valor de la constante universal Φ , hallándose un valor de $1,7 \times 10^{21}$. Si bien el valor aceptado es ligeramente superior $2,1 \times 10^{21}$, existen en la bibliografía abundantes trabajos que dan valores más bajos, así, por ejemplo, Oth y Desreux (86) (87) dan $1,7 \times 10^{21}$.

De todo lo anteriormente dicho, es evidente que el funcionamiento de nuestro aparato es totalmente correcto.

En relación con las medidas realizadas por dispersión de luz del copolímero estireno-metacrilato los valores obtenidos de los pesos moleculares aparentes permiten calcular

el peso molecular verdadero, $M_w = 385.000$, así como los parámetros $P = 11.000$ y $Q = 53.000$, característicos de la heterogeneidad de composición y peso molecular del copolímero. Al mismo tiempo se calcularon los pesos moleculares del poliestireno y polimetacrilato que forman parte del copolímero, $M_{est.} = 300.000$ y $M_{met.} = 160.000$.

Hacemos notar que la masa molecular del copolímero, 385.000, es más elevada que aquélla calculada suponiendo que el copolímero sea una mezcla de dos homopolímeros.

$$0,42 \times 160.000 + 0,58 \times 300.000 = 241.000$$

Esta es una demostración muy concluyente de que el producto se trata de un copolímero; si bien, el peso molecular es más pequeño que la suma de los pesos moleculares de los dos homopolímeros. Esta diferencia se atribuye a polidispersidad en la composición del copolímero.

El parámetro P puede ser nulo en dos casos particulares, cuando el polímero sea monodisperso en masa molecular o en composición química. Puesto que para este copolímero $P \neq 0$, tienen lugar los dos tipos de polidispersidad. El parámetro Q es únicamente nulo cuando ocurre monodispersidad en la composición. Su valor máximo se obtiene para una mezcla de homopolímeros. La relación $Q/Q_{\text{máx.}} = 0,54$ y es un valor aceptable teniendo en cuenta que las medidas se realizaron sobre un producto que no ha sido sometido a ningún tipo de fraccionamiento.

Si tenemos en cuenta que, teóricamente, el peso molecular promedio en número para la parte de poliestireno del copolímero debe de ser aproximadamente 150.000, resultaría que la relación $M_w/M_n \simeq 2$ ó lo que es también probable, que ocurran en el transcurso de la polimerización reacciones laterales debidas a la reactividad de los iones estíriles hacia la función ester del metacrilato de metilo monómero (88). Esta función daría algunas ramas de poliestireno sobre los bloques de polimetacrilato, y el peso molecular de la parte de poliestireno del copolímero sería más alta (por un factor de 1,6 a 1,9) que el peso molecular del poliestireno inicial.

De las medidas realizadas por dispersión de luz del copolímero estireno-4-vinilpiridina se calcularon el peso molecular verdadero, $M_w = 743.000$, así como los parámetros P, 35.000 y Q, 63.000, característicos de la heterogeneidad de composición y peso molecular del copolímero. Asimismo se calcularon los pesos moleculares del poliestireno y poli-4-vinilpiridina que forman parte del copolímero, $M_{est.} = 470.000$ y $M_{v.p.} = 410.000$.

De una forma análoga al caso anterior la masa molecular del copolímero, 743.000, es más elevada que aquélla calculada suponiendo que el copolímero sea una mezcla de homopolímeros.

$$0,41 \times 410.000 + 0,59 \times 470.000 = 445.000$$

Lo cual constituye una demostración concluyente de que el producto de trata de un copolímero.

Los mismo que en el caso anterior el peso molecular del copolímero es algo más pequeño que la suma de los pesos moleculares de los dos homopolímeros que los forman, esta diferencia se atribuye a la polidispersidad en la composición del copolímero.

Puesto que tanto el parámetro P como el Q tienen ambos un valor mayor que cero, el copolímero presenta tanto polidispersidad de composición como de peso molecular. Para este copolímero la relación de $Q/Q_{\text{máx.}}$ tiene un valor de 0,33 lo cual parece indicar que la heterogeneidad de composición en este copolímero es menor que el descrito en el caso anterior.

CONCLUSIONES

1ª. Se ha llevado a cabo la preparación, por polimerización aniónica iniciada por alcalino complejos metal-hidrocarburo policíclico, de los copolímeros de bloque: estireno-acrilonitrilo, metacrilato de metilo-acrilonitrilo, terpolímero estireno-metacrilato-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de metilo y estireno-4-vinilpiridina. Los resultados obtenidos dependen fuertemente del método de purificación de los diversos reactivos y de distintas variables que afectan a las polimerizaciones aniónicas.

2ª. Se han desarrollado técnicas experimentales muy delicadas para la realización conveniente de estas reacciones, tanto en métodos rigurosos de purificación como en técnicas de polimerización.

3ª. Se ha llevado a cabo el aislamiento de los copolímeros de los productos de reacción por métodos basados en la solubilidad, en conexión con análisis turbidimétricos, para controlar el grado de pureza de los copolímeros aislados. En todos los casos, se han conseguido separaciones nítidas.

4a. Los copolímeros obtenidos han sido sometidos a diversos métodos de caracterización para determinar su composición química y tamaño molecular, habiéndose conseguido de terminar sin ambigüedad las citadas características, así co mo obtener información adicional sobre la marcha de las reacciones de polimerización.

5a. El problema de la monodispersidad del tamaño molecular en estas polimerizaciones aniónicas ha sido investiga do a través de un poliestireno sintetizado en tetrahidrofurano con bifenilo-sodio. Los datos obtenidos por viscosimetría, dispersión de luz y ultracentrifugación, demuestran la naturaleza monodispersa del citado polímero.

6a. Se ha estudiado por refractometría diferencial la variación del incremento de índice de refracción con la con centración de los siguientes sistemas: poliestireno, polime tacrilato de metilo, poli-4-vinilpiridina, los copolímeros estireno-metacrilato y estireno-4-vinilpiridina. Cada polímero ha sido medido en diversos disolventes. Estos resultados han sido aplicados a la caracterización y estudio por dispersión de luz de los citados polímeros.

7a. Se ha realizado la determinación de la intensidad reducida, a 90°, por dispersión de luz, de una serie de disolventes puros; benceno, tolueno, sulfuro de carbono y

tetracloruro de carbono. Los valores obtenidos están en excelente concordancia con los mejores valores publicado en la literatura. Dada la precisión requerida para obtener tales valores, que implican pequeñísimas intensidades dispersadas, estas medidas demuestran el correcto funcionamiento del fotogoniómetro utilizado, así como de la técnica experimental empleada.

8a. Se ha comprobado la alineación óptica del fotogoniómetro, por medida de la fluorescencia de soluciones diluidas de fluoresceína entre 45° y 135° sexagesimales, demostrándose la simetría angular correcta del aparato.

Asimismo, se ha determinado la envolvente de intensidades entre 50° y 130° para varios disolventes, estando de acuerdo los valores experimentales con los teóricos calculados teniendo en cuenta el factor de despolarización.

9a. Se han estudiado por dispersión de luz el tamaño y estructura de los copolímeros estireno-metacrilato y estireno-4-vinilpiridina, y se ha aplicado la teoría de Stockmayer-Benoit a los resultados obtenidos. Ha sido posible deducir consecuencias sobre la distribución de heterogeneidad química, tamaño medio de los bloques y distribución del peso molecular.

B I B L I O G R A F I A

- 1) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich; J. Am. Chem. Soc.
78, 2656 (1956)
- 2) D. Lipkin, D.E. Paul, J. Townsend, S.I. Weissman;
Science 117, 534 (1954)
- 3) M. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 321 (1960)
- 4) P. Sigwalt; Bull. Soc. Chim. France, 423 (1964)
- 5) M. Szwarc; Nature 178, 1168 (1956)
- 6) H. Brody, M. Ladaeki, R. Milkovich, M. Szwarc; J. Polymer
Sci., 25, 221 (1957)
- 7) R. Waack, A. Rembaum, J.D. Combes, M. Szwarc; J. Am. Chem.
Soc., 79, 2026 (1957)
- 8) J. Smid, M. Szwarc; J. Polymer Sci., 61, 31 (1962)
- 9) M. Szwarc, A. Rembaum; J. Polymer Sci., 22, 189 (1956)
- 10) M. Levy, S. Schlick; J. Phys. Chem., 64, 883 (1960)
- 11) D.J. Morantz, E. Warhurst; Trans. Faraday Soc., 51, 1375
(1955)
- 12) E. Muller, W. Janke; Z. Electrochem. Ber. Dunsenges.
Physic. Chem., 43, 380 (1939)
- 13) S. Inoue, T. Isuruta, J. Furukawa; MakromolChem. 36, 77(1960)
- 14) F. Wenger; Makromol. Chem., 151, 64 (1963)
- 15) G.M. Guzmán, J.M.G. Fatou; Anales Soc. Esp. Fis. y Quim.
85-B, 503 (1962)
- 16) F.R. Meyer, G. Ronge; Z. Angew. Chem., 52, 637 (1939)
- 17) A. Zilkha, F. Eisenstadt, A. Ottolenghi; Bull. of the
Res. Council; Israel 11 A, 159 (1962)
- 18) F. Wenger; Makromol. Chem., 36, 200 (1960)

- 19) M. Szwarc; Fortschr. Hochpolym.- Forsch; Bd. 2. 275 (1960)
- 20) M. Levy, M. Szwarc; J. Am. Chem. Soc., 82, 521 (1960)
- 21) C. Stretch, G. Allen; Proc. Chem. Soc. (London) 399 (1959)
- 22) M. Szwarc, J. Trotman; Makromol. Chem., 39, 37 (1960)
- 23) E.O. Kraemer; Ind. Eng. Chem, 30, 1200 (1938)
- 24) G.M.Guzmán; "Apertación al estudio del peso molecular y de la distribución de tamaños moleculares en altos polímeros". Patronato "Juan de la Cierva". Madrid (1956)
- 25) H.W. Melville, B.D. Stead; J. Polymer Sci., 16, 503(1955)
- 26) J. Oth; Bull. Soc. Chim. Belges, 58, 285 (1949)
- 27) D.R. Morey, J.W. Tamblin; J. Appl. Phys., 16, 419 (1945)
- 28) G.M. Guzmán; Rev. Plásticos Modernos, Marzo (1963)
- 29) P.J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953)
- 30) C. Tanford; "Physical Chemistry of Macromolecules", Wiley, N.Y. (1961)
- 31) L.J. Gosting; Advances in Protein Chem., 11, 429 (1956)
- 32) H.K. Schachman; "Ultracentrifugation in Biochemistry". Academic Press, N.Y. (1959)
- 33) J. Smid, M. Szwarc; J. Polymer Sci., 61, 31 (1963)
- 34) K.S. Bagdassarian, A.I. Niepomniatchi; Kinetika i Kataliz. 4, 60 (1963)
- 35) A.I. Niepomniatchi, K.S. Bagdassarian; Kinetika i Kataliz. 4, 198 (1963)
- 36) P. Claes, G. Smets; Makromol. Chem., 44-46, 212 (1961)
- 37) C.G. Overberger, E. Pearce, M. Mayer; J. Polymer Sci., 39, 109 (1959)
- 38) F. Wenger; Chem. and Ind., 1094 (1959)

- 39) R.K. Graham, D.L. Dunkelberger, E.S. Cohn; J.Polymer Sci.
42, 501 (1960)
- 40) H. Schreider; Makromol. Chem., 36, 86 (1959)
- 41) G. Champetier, M. Fontanille, P. Sigwalt; Compt.Rend. 250
3653 (1960)
- 42) M. Baer; J. Polymer Sci., A 2, 417 (1964)
- 43) Y. Iwakura, T. Tamikado, M. Yamaguchi, Takei; J. Polymer
Sci., 39, 203 (1959)
- 44) T. Tamikado; J. Polymer Sci., 43, 489 (1960)
- 45) H.W. McCormick; J. Polymer Sci., 341, 36 (1959)
- 46) F. Wenger, Shiao-Ping S. Yen; Makromol. Chem., 43 1 (1960)
- 47) Mukherjea, P. Rempp; J. Chim. Phys., 56, 94 (1959)
- 48) T. Lyssy; Helv. Chim. Acta 42, 2245 (1959)
- 49) G. Meyerhoff; Z. Phys. Chem., 23, 100 (1960)
- 50) N.S. Schneider, L.G. Holmes; J. Polymer Sci., 38, 552
(1959)
- 51) R.V. Figini, G.V. Schulz; Makromol. Chem., 41, 1 (1960)
- 52) M. Fontanille, P. Sigwalt; Compt. Rend., 251, 2947(1960)
- 53) G. Champetier, M. Fontanille, A.C. Korn, P. Sigwalt;
J. Polymer Sci., 58, 911 (1962)
- 54) M. Litt; J. Polymer Sci., 58, 429 (1962)
- 55) M. Wales, Van Holde; J. Polymer Sci., 14, 81 (1954)
- 56) L. Mandekern, P.J. Flory; J. Chem. Phys., 20, 212 (1952)
- 57) T. Svedberg, K.O. Podersen; "The Ultracentrifuge" (Oxford
University Press, Oxford (1940) pág. 10
- 58) P. Debye; J. App. Phys. 15, 338 (1944)
- 59) P. Debye; J. Phys. Coll. Chem., 51, 18 (1947)
- 60) P.M. Doty, Zimm, H. Mark; J. Chem. Phys. 13, 159 (1945)

- 61) B.H. Zimm, P.M. Doty; *E. Chem. Phys.* 12, 203 (1944)
- 62) B.H. Zimm; *J. Phys. Chem.*, 16, 1093 (1948)
- 63) R. Trambly, M. Rinfret, R. Rivest; *J. Chem. Phys.*, 20, 523 (1952)
- 64) W.H. Stockmayer, L.D. Moore, M. Fixman, B.N. Epstein;
J. Polymer Sci., 16, 517 (1955)
- 65) A. Bushuk, H. Benoit; *Canadian J. of Chem.*, 36, 1616 (1958)
- 66) M. Leng, H. Benoit; *J. Polymer Sci.*, 57, 263 (1962)
- 67) M. Leng, H. Benoit; *J. Chim. Phys.*, 58, 480 (1961)
- 68) M. Leng, H. Benoit; *Compt. Rend.*, 250, 2895 (1960)
- 69) C.A. Browne, F.W. Zerban; "Physical and Chemical Methods
of sugar analysis" 3rd ed., Wiley, N.Y. 1941
- 70) P. Bosworth, C.R. Masson, H.W. Melville, F.W. Peaker;
J. Polymer Sci., 9, 565 (1952)
- 71) Bowen; "Chemical aspects of light", Oxford University
Press, (1946), pág. 278
- 72) A. Coumou; *J. Colloid Sci.*, 15, 407 (1960)
- 73) M. Gubler, H. Benoit; *J. Chim. Phys.*, 59, 42 (1962)
- 74) J.P. Kratochvil, G.J. Dezelié, M. Kerker, E. Matigovic;
J. Polymer Sci., 57, 59 (1962)
- 75) K.A. Stacey; "Light-scattering in Physical Chemistry"
Butterworths, London, 1956
- 76) B. Brice, J. Halver; *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 1033 (1951)
- 77) R.K. Graham, J.R. Panchak, M.J. Kampf; *J. Polymer Sci.*,
44, 411 (1960)
- 78) N. Grassie, J.N. Hay; *J. Polymer Sci.*, 56, 189 (1962)
- 79) M. Leng, P. Rempp; *Compt. Rend.*, 250, 2720 (1960)
- 80) J.R. Urwin, J.M. Stearne; *Makromol. Chem.*, 78, 194 (1964)
- 81) C.I. Jose, A.B. Biswas; *J. Polymer Sci.*, 27, 575 (1958)

- 82) C.I. Carr, B.H. Zimm; J. Chem. Phys., 18, 1616 (1950)
- 83) B. Ke, "Newer Methods of polymer characterization", John Wiley, N.Y. (1964)
- 84) M. Gubler, H. Benoit; J. Chim. Phys., 59, 42 (1962)
- 85) H.P. Frank; J. Polymer Sci., 17, 130 (1955)
- 86) J.Oth, V. Desreux; Bull.Soc. Chim. Belg., 63, 285 (1954)
- 87) J. Bischoff, V. Desreux; J. Polymer Sci., 10, 437 (1953)
- 88) D. Freyss, P. Rempp, H. Benoit; J. Polymer Sci., B2, 217 (1964)